

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Análisis por activación neutrónica de trazas de torio en
minerales y soluciones de uranio por medio del isótopo torio-
233**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio Travesi Jiménez

Madrid, 2015



ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA
DE TRAZAS DE TORIO EN MINERALES Y
SOLUCIONES DE URANIO POR MEDIO DEL
ISOTOPO TORIO-233

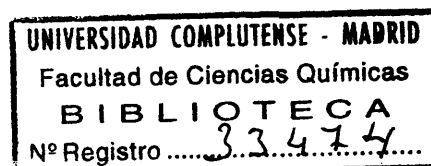
POR

ANTONIO TRAVESI JIMENEZ

MEMORIA

presentada para aspirar al
GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

625268429
i37879972



JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, ABRIL 1967

A MI ESPOSA

I N D I C E

	Pág.
1. INTRODUCCION	1
2. METODOS ANALITICOS DEL TORIO. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO .	9
2.1. Isótopos del torio	9
2.2. Métodos de separación del torio	12
2.2.1. por precipitación	12
2.2.2. por extracción con disolventes orgánicos	14
2.2.3. Separación por intercambio iónico	16
2.2.3.1. Resinas catiónicas	16
2.2.3.2. Resinas aniónicas	17
2.3. Métodos de determinación de torio	19
2.4. Métodos radioquímicos	20
2.5. Sensibilidades analíticas de los métodos	22
3. ANALISIS POR ACTIVACION DE TRAZAS DE TORIO	25
3.1. Fundamentos teóricos del análisis por activación	25
3.2. Análisis por activación de torio	27
3.3. Estudio crítico de los métodos posibles	29
3.4. Revisión crítica de los métodos existentes	32

P A R T E E X P E R I M E N T A L

4. EQUIPOS Y TECNICAS EMPLEADOS	42
4.1. Espectrometría gamma	42
4.2. Equipos empleados	46
5. ESTUDIO DEL METODO ANALITICO	50
5.1. Irradiación	50
5.2. Disolución de las muestras irradiadas	51
5.3. Separación radioquímica del torio	52
5.3.1. Métodos de separación del torio	53
5.3.1.1. por intercambio iónico	53
5.3.1.2. por extracción con óxido de mesitilo	58
5.3.1.3. Rendimiento de la precipitación de oxalatos	62

5.4.	Eliminación de impurezas contaminantes	66
5.4.1.	Determinación de los principales contami- nantes	66
5.4.2.	Estudios de la eliminación del neptunio ..	68
5.4.2.1.	Métodos de precipitación	68
5.4.2.2.	Métodos de extracción	69
5.4.2.3.	Intercambio iónico	73
5.4.3.	Estudios de eliminación del circonio	75
5.4.3.1.	Determinación de circonio	77
5.4.3.2.	Preparación de trazador	78
5.4.3.3.	Retención del Zr en resina aniónica	80
5.5.	Método de separación propuesto	83
5.6.	Rendimiento de torio del método	84
5.7.	Comparadores. Preparación y uso	85
6.	ESTUDIOS DE DESCONTAMINACION DEL METODO	88
6.1.	Pureza radioquímica de los precipitados finales ..	89
6.2.	Elementos eliminados en cada etapa	91
6.3.	Cálculo de las actividades inducidas	92
6.4.	Determinación experimental de los factores de des- contaminación	98
6.4.1.	Selección de los elementos a ensayar	98
6.4.2.	Técnicas experimentales empleadas	99
6.4.3.	Resultados experimentales	103
7.	CONTROL DEL FLUJO NEUTRONICO EN LA IRRADIACION	108
7.1.	Radionúclidos inducidos en monitores de níquel ...	109
7.2.	Influencia de la actividad del cobalto-58	112
7.3.	Métodos de medida del Ni-65 en presencia del Co-58	114
7.4.	Modo de empleo de las sondas de níquel	119
8.	CALCULO DE RESULTADOS	120
8.1.	Correcciones necesarias	120
8.2.	Símbolos empleados en el cálculo	121
8.3.	Desarrollo del cálculo	123
8.3.1.	Factor de corrección por flujo	123
8.3.2.	Actividad específica de los comparadores .	125
8.3.3.	Concentración de las muestras	127
8.4.	Proceso electrónico de datos.	129

9.	RESULTADOS OBTENIDOS Y ESTUDIO ESTADISTICO	131
9.1.	Resultados obtenidos	132
9.2.	Estudio estadístico del método. Determinación de la precisión	136
9.2.1.	Análisis de varianza	136
9.2.2.	Comparación de varianzas	139
9.2.3.	Comparación de medias	139
9.2.4.	Precisión de los posibles esquemas analíticos	144
9.2.5.	Elección del número de comparadores	146
9.3.	Exactitud del método	148
9.4.	Sensibilidad del método	151
10.	CONCLUSIONES	155
11.	REFERENCIAS	160

APENDICE A. Composición química de los minerales patrón

APENDICE B. Cálculo de las actividades inducidas en la irradiación

APENDICE C. Recopilación de los resultados obtenidos en minerales y soluciones.

APENDICE D. Análisis de varianza de los resultados obtenidos

APENDICE E. Comparación de las varianzas y comparación de medias

INTRODUCCION

El problema analítico de determinación de trazas de torio, se ha presentado hasta la fecha en dos tipos de aplicaciones bien definidas. En el campo que ha recibido una mayor atención ha sido en el de la Geoquímica, que ha precisado la determinación de mínimas cantidades de torio, en meteoritos, rocas, minerales y sedimentos marinos (1, 2, 3). El otro campo ha sido la industria nuclear, cuyos servicios de seguridad, la Física Sanitaria, han buscado la determinación de torio-230 (ionio) en los residuos efluentes de las plantas de tratamiento de uranio (4), ya que el ionio, uno de los productos de la serie radiactiva del uranio natural, es un emisor alfa de período de semidesintegración muy largo y por tanto altamente peligroso. Fuera de estos casos la determinación de trazas de torio ha recibido un interés escaso.

En los últimos tiempos, la era de la astronáutica y los viajes interplanetarios ha reavivado el interés de la determinación de trazas de torio, ante las posibilidades que ofrece el ionio como materia prima para la producción de uranio-232, que parece ser el isótopo más prometedor para su empleo como combustible nuclear en los generadores de electricidad utilizados en satélites y naves espaciales (generadores SNAP americanos y GISELAS europeos).

Para el desarrollo de estos generadores se plantea el problema de producir la materia prima, el ionio en cantidades apreciables y en condiciones muy estrictas, con el menor contenido posible de torio-232, de tal modo que si en los concentrados de ionio, éste no llega al 2 por ciento del total de torio, el producto no es aprovechable para la producción de uranio-232. Por ello y dado la pequeña abundancia del ionio en la naturaleza, en cuanto a peso se refiere, frente a la abundancia del isótopo natural -232, hace que las necesidades analíticas para la determinación de mínimas cantidades de ambos isótopos de torio adquieran una gran importancia, ya que el control analítico es indispensable en cualquier proceso de producción y aislamiento de ionio que se utilice. Esta importancia viene acentuada dado el gran valor económico que ha alcanzado el ionio.

En la División de Química de la Junta de Energía Nuclear, se están realizando bajo los auspicios de la ENEA los trabajos necesarios para la obtención de concentrados de ionio (Th-230) como paso previo para la producción del U-232, destinado a alimentar los generadores tipo GISELA para su empleo en satélites y naves interplanetarias.

Como se ha dicho anteriormente, es necesario en el proceso de producción disponer de un método analítico de determinación de trazas de torio, tanto en los minerales de partida conteniendo uranio, como en los líquidos efluentes de las plantas de obtención de uranio, en las que se recupera el ionio. Este método esencial para el control de producción debe reunir las características siguientes:

- a) gran sensibilidad, capaz de determinar partes por millón de torio.
- b) diferenciación isotópica
- c) precisión y rapidez

Actualmente no existe ningún método analítico frío satisfactorio para la determinación de trazas de torio, y por supuesto, los métodos analíticos clásicos, son de propia natura incapaces para su diferenciación isotópica, uno de los principales problemas planteados.

El análisis por activación reúne las condiciones óptimas para resolver el problema planteado. Por un lado su elevada sensibilidad superior a la de los métodos analíticos clásicos, lo hace apto para la determinación de mínimas cantidades de torio, por otro, su carácter de análisis isotópico le hacen muy apropiado para determinar única y exclusivamente el contenido del isótopo de torio-232 in dependiente de la cantidad existente de ionio.

Por otra parte, en la División de Química existe un grupo de trabajo, en la técnica del análisis por activación, entrenado en Estados Unidos, y con amplia experiencia en dicha técnica, que ha pu blicado varios trabajos de investigación sobre este tema y que disponen de los medios adecuados para realizarlo, (Reactor JEN-1, equi pos de espectrometría gamma), medios que son caros y difíciles de obtener en España.

En la presente memoria se describen los trabajos realizados para el establecimiento de un método analítico original de determinación de trazas de torio mediante análisis por activación con neutrones, método de características apropiadas para su empleo de un mo-

do rutinario en el control del proceso de obtención de concentrados de ionio, dado que:

- a) posee una elevada sensibilidad siendo el límite de detección inferior a 0,02 microgramos de torio (2×10^{-8} g)
- b) es muy rápido, ya que en menos de dos horas se pueden analizar simultáneamente seis muestras individuales.
- c) permite una diferenciación isotópica ya que se determina exclusivamente el contenido de Th-232.
- d) posee una buena precisión, suficiente para un método analítico de control y que depende en último término de la cantidad de torio determinada.

Después de una revisión de los métodos analíticos clásicos de determinación de trazas de torio, incluyendo los métodos instrumentales desarrollados en los últimos años, y vista su insuficiencia para resolver el problema planteado, se estudia la aplicación del análisis por activación a la determinación de trazas de torio, realizándose un estudio crítico de los diferentes métodos de análisis por activación de torio encontrados en la bibliografía, así como un detenido estudio crítico de las posibilidades existentes de análisis de torio por activación, tales como análisis mediante la medida de Th-233 ó Pa-233, separación previa del torio antes de la irradiación o irradiación sin tratamiento previo, describiéndose las ventajas e inconvenientes de cada posibilidad, decidiéndonos finalmente por la irradiación sin tratamiento previo, y medida de la actividad del Th-233.

do se deduce la necesidad de un método de separación radioquímica del torio del resto de las actividades inducidas, con unas características propias de alta eficiencia y al mismo tiempo de una gran rapidez. Por ello, de la revisión bibliográfica efectuada de los métodos de separación y aislamiento de torio de aplicación en química analítica, se han elegido los más apropiados.

Viene a continuación la parte experimental general, en la que en un capítulo se describen los métodos y técnicas empleados en los trabajos desarrollados en la presente memoria, así como los equipos utilizados.

En otro capítulo se describen los trabajos experimentales realizados para el establecimiento y estudio del método analítico propuesto. Dicho capítulo que se inicia con el estudio de los métodos de ataque y disolución de los minerales irradiados, continua con el estudio completo del método de separación radioquímica de torio propuesto. En él se han estudiado tanto métodos de extracción selectiva de torio, por precipitación, extracción e intercambio iónico, como métodos de eliminación de las impurezas radioquímicas que más perturban en la medida de la actividad, especialmente el Np-239, (un producto de activación del uranio) así como Zr-Nb producidos en la fisión del uranio. Mediante el empleo de trazadores radiactivos de torio, y de distintas impurezas se han fijado las condiciones operatorias de los procesos de extracción, e intercambio iónico para lograr una purificación total de torio en el tiempo más breve posible, con un elevado rendimiento de torio.

nación del método que está dividido en dos partes. En una de ellas se han identificado los radionúclidos más importantes eliminados en cada etapa de la separación radioquímica, mediante espectrometría gamma, de alícuotas de las distintas fases del proceso de separación de minerales irradiados. La pureza radioquímica de los precipitados finales de torio se ha comprobado asimismo, por espectrometría gamma y comprobación del período de semidesintegración correspondiente.

En la segunda parte de este capítulo se han estudiado los factores de descontaminación de cada una de las etapas del método de separación empleado, para una amplia gama de elementos que cubren la totalidad del sistema periódico. Estos estudios se han hecho mediante el empleo de trazadores radiactivos habiéndose estudiado al menos dos elementos de cada grupo del sistema periódico. Asimismo, se realiza una comparación de los factores de descontaminación obtenidos con los que teóricamente serían necesarios para eliminar las actividades máximas inducidas durante la irradiación de las muestras en las condiciones establecidas, teniendo en cuenta la composición química de los minerales analizados, pudiéndose comprobar que el poder de descontaminación del método es suficiente para eliminar totalmente todas las actividades inducidas en las muestras durante la irradiación, tanto productos de activación como los productos de fisión del uranio existente en las muestras.

Se dedica un capítulo al estudio del método de corrección de las diferencias de flujo neutrónico existentes en los dispositivos de irradiación del reactor JEN-1 empleados en los análisis. Se discuten las posibles interferencias que presenta el uso de láminas

de níquel como monitores del flujo. Asimismo, se describe el trabajo experimental realizado para la fijación de las condiciones de medida de la actividad del níquel-65 sin interferencias debidas al Co-58 producido por reacción (n, p) por la acción de los neutrones rápidos.

El capítulo dedicado al cálculo de los resultados del análisis, indica el desarrollo del mismo, dándose las correspondientes ecuaciones que es necesario emplear, e indicándose las correcciones necesarias. Dado el gran número de datos que es necesario manipular el cálculo resulta laborioso, e incluso complicado ya que incluye el cálculo de numerosas exponenciales. Hay que tener en cuenta que para una determinación de 6 muestras el número de datos que hay que manipular pasa de 250, lo cual requiere una buena planificación y es muy propenso a errores. Para obviar estos inconvenientes se ha recurrido al cálculo electrónico, mediante la confección de tres programas FORTRAN denominados por el nombre genérico de CALATRAVA, para su empleo en la calculadora electrónica UNIVAC-UCT de la JEN. Los tres programas calculan respectivamente los factores de corrección por flujo de las sondas o monitores empleados, la actividad específica media de los comparadores, y finalmente la concentración de torio en las muestras.

En el capítulo dedicado a Resultados y estudio estadístico del método se indican los resultados obtenidos en los análisis de seis muestras de minerales patrón de uranio de diversa composición y procedencias, normalizados para su uso como patrón analítico por la Agencia Internacional de Energía Atómica, así como de numerosas muestras líquidas procedentes de diversas etapas de las plantas de tratamiento de minerales de uranio de Andújar y de Ellweiler (Ale-

mania.

El estudio estadístico del método analítico incluye la determinación de las características fundamentales del mismo: Precisión, exactitud y sensibilidad. El estudio de la precisión del método se ha realizado mediante análisis de varianza de los resultados obtenidos en las determinaciones, clasificados jerárquicamente con arreglo a dos causas de variación independientes. Los datos de los análisis de varianza se han empleado para la determinación y comparación de diversos parámetros estadísticos, como precisiones totales del método en el análisis de soluciones y de muestras sólidas, influencia de la precisión entre medidas en la precisión entre muestras, etc. Asimismo, se ha determinado la precisión total de los diversos esquemas analíticos posibles, determinándose el esquema óptimo para el análisis de muestras y comparadores.

La exactitud del método analítico, o sea la ausencia de errores sistemáticos en el mismo se ha determinado mediante la comparación de los resultados obtenidos por análisis por activación y por otros métodos analíticos de las mismas muestras, así como mediante análisis de minerales y rocas recomendados como patrones analíticos para el análisis de trazas por el U.S. Geological Survey, y cuyo contenido de trazas de torio se conoce exactamente.

Finalmente, la sensibilidad real del método analítico, en las condiciones experimentales normalizadas empleadas por nosotros, se ha deducido a partir de los datos obtenidos con los comparadores procesados en los diversos análisis obteniéndose una sensibilidad muy elevada superior a la de los métodos analíticos clásicos, siendo la cantidad mínima detectable de torio del orden de 2×10^{-8} gramos.

2. METODOS ANALITICOS DEL TORIO. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

2.1. Isótopos del torio

El principal isótopo del torio existente en la naturaleza es el Th-232 con una abundancia isotópica del cien por cien. Es un elemento radiactivo con un período de semidesintegración de decenas de miles de millones de años, que presenta una actividad alfa de muy baja actividad específica, como consecuencia de su elevado período. Sin embargo, en la naturaleza existen otros isótopos de torio, asociados a las cadenas de equilibrio de las series radiactivas naturales del uranio ($4n + 2$), actinio ($4n + 3$) y torio ($4n$) con períodos de semidesintegración muy variables. En la Tabla 1-I, tomada de la Radioquímica del torio (5) se presenta una lista de los isótopos del torio, junto con sus características nucleares más interesantes. En ella se incluyen también los isótopos artificiales del torio que se pueden producir por diversos métodos.

A la vista de los isótopos de torio existentes el problema analítico se reduce a la determinación de ionio Th-230 y de torio natural Th-232. La cantidad de ionio en peso existente en muestras naturales es prácticamente indetectable por los métodos analíticos clásicos, ya que la relación de equilibrio es de 17 microgramos de ionio por gramo de uranio. Sin embargo, la medida de su actividad alfa nos permite detectarlo y determinarlo en cantidades muy pequeñas (del orden de 10^{-10} ó 10^{-11} gramos) una vez separado de los restantes radionúclidos emisores de partículas alfa. En consecuencia, es necesario un método de separación de microcantidades de torio.

TABLA 1-I

ISOTOPOS DEL TORIO NATURALES Y ARTIFICIALES

Isótopo	Período	Origen	Hijo del
Th-223	0,1 seg.	Artificial	U-227 (1,3 min.)
Th-224	1 seg.	Artificial	U-228 (9,3 min.)
Th-225	8 min.	Artificial	U-229 (58 min.)
Th-226	30,9 min.	Artificial	U-230 (20,8 d.)
Th-227 (Radioactinio)	18,17 días	Radiact. natural Serie 4n + 3	Ac-227 (actinio)
Th-228 (Radiotorio)	1,91 años	Radiact. natural Serie 4n	Ac-228 (Mesotorio)
Th-229	7340 años	Artificial Serie 4n + 1	U-233 ($1,6 \times 10^5$ años)
Th-230 (Ionio)	80.000 años	Radiact. natural Serie 4n + 2	U-234 (uranio II)
Th-231 (uranio γ)	25,64 horas	Radiact. natural Serie 4n + 3	U-235 (actinio-uranio)
Th-232	$1,39 \times 10^{10}$ años	Torio natural 100 % abundancia isotópica	
Th-233	22,1 min.	Th-232 + neutrones	
Th-234 (uranio X)	24,1 día	Radiact. natural Serie 4n + 2	U-238 (uranio I)

Por otra parte, la determinación de Th-232 o de torio total hay que realizarla en muestras del menor contenido posible de torio para que resulten aprovechables para la producción de uranio-232 como se ha dicho anteriormente. Es decir, se necesita un método analítico de determinación de torio de una gran sensibilidad y, preferiblemente un método de análisis isotópico del torio-232.

Existen numerosos métodos analíticos de determinación de torio, gravimétricos, volumétricos, colorimétricos empleando diversos reactivos, espectrofotométricos, etc. de los cuales se han realizado buenas revisiones recientemente (6, 7, 8). Todos ellos, adolecen de falta de sensibilidad para el problema planteado o bien, las concentraciones de torio en las muestras a analizar se encuentran en límites inferiores de sensibilidad de los mismos, con la consiguiente falta de precisión (cf. 2.5.). Además todos ellos no presentan el carácter de análisis isotópico por su propia naturaleza, permitiendo únicamente la determinación de torio total sin diferenciación isotópica, si bien ello no es un inconveniente grave, dado que la abundancia de todos los isótopos de torio, procedentes de las series radiactivas naturales es despreciable, frente a la abundancia del Th-232, siendo el Th-230 (torio) el más abundante de todos como se ha dicho anteriormente. En una determinación normal de torio, la contribución en peso de los isótopos distintos del Th-232, es menor que el error experimental del método.

Dado que en todo método de determinación de torio se incluyen dos partes esenciales, que podemos considerar perfectamente delimitadas, un proceso de separación y aislamiento del torio y un método de determinación, se incluyen a continuación unas breves recopilaciones

bibliográficas de los métodos de separación y aislamiento de torio y de los métodos de determinación de todo tipo empleados más frecuentemente.

2.2. Métodos de separación de torio

La química analítica del torio se complica por la naturaleza incolora del ión y su único estado de valencia, por la falta de reactivos selectivos, por la naturaleza refractaria de sus minerales y, finalmente, por estar normalmente asociado con elementos que plantean problemas analíticos difíciles.

A continuación se revisan brevemente los métodos de separación de torio que se han empleado con carácter analítico.

2.2.1. Métodos de precipitación

a) Precipitación con oxalatos. Produce un precipitado altamente insoluble, pudiéndose separar el torio de la mayoría de los elementos excepto de las tierras raras y el U(V). Sin embargo, pueden coprecipitar muchos elementos (9, 10).

b) Precipitación con ácido fluorhídrico. La precipitación con ácido fluorhídrico produce aproximadamente el mismo grado de descontaminación para el torio que el ácido oxálico. El torio es separado de muchos elementos pero no de los elementos alcalinotérreos, tierras raras y uranio. Cantidades de torio del orden de microgramos coprecipitan cuantitativamente con el F_3La , empleando 15-20 mg de lantano o itrio como portador (11, 67).

c) Precipitación de hidróxidos. El hidróxido de torio es muy insoluble pero la coprecipitación es poco selectiva. Las tierras raras permanecen en su mayoría en solución pero las últimas trazas son retenidas fuertemente por el precipitado (12).

d) Con hexametilentetramina (urotropina). Ha recibido recientemente mucha atención, permite separar el torio de las tierras raras con dos precipitaciones por lo menos. Interfieren todos los elementos que precipitan como hidróxidos (13).

e) Precipitación con peróxido de hidrógeno. Precipita el torio como peroxinitrato de soluciones nítricas 0,03 N. Se dice que dos precipitaciones son suficientes para eliminar tierras raras (12).

f) Precipitación con yodato. Ha recibido mucha atención y modificaciones y se ha empleado ampliamente para separar el torio de las tierras raras. Sin embargo, parece que el precipitado ocluye cantidades significativas de muchos elementos (14, 15).

g) Precipitación con ácidos orgánicos. Se han propuesto numerosos ácidos orgánicos como precipitantes del torio y para su separación de macrocantidades de tierras raras especialmente tierras céricas. Entre los más empleados se encuentran el ácido benzoico y el ácido difénico (16, 17).

En general, los métodos de precipitación presentan dificultades para su empleo en separaciones radioquímicas, dado que los fenómenos de coprecipitación y oclusión son muy significativos.

2.2.2. Métodos por extracción con disolventes orgánicos

Los métodos de extracción de torio con disolventes orgánicos han recibido mucha atención. Se han estudiado numerosos disolventes orgánicos de todos los tipos. La mayoría de las investigaciones se han limitado a sistemas en medio clorhídrico, nítrico y mezclas de nítrico y nitratos salinos.

A continuación se resumen brevemente aquellos métodos más prometedores en química analítica.

a) Fenoltrifluoracetona (TTA). Aunque es un extrayente de aplicación muy general, se ha empleado para purificar y separar torio de otros elementos mediante un cuidadoso ajuste de la acidez en medio nítrico. Extrae cantidades del orden de 10 a 200 microgramos cuantitativamente. Sin embargo, su campo de aplicación es muy general por lo que se requiere fijar cuidadosamente las condiciones de extracción (18, 19).

b) Pentaéter (dibutoxitetraetilenglicol). Extrae el torio en pequeñas cantidades de soluciones en medio nítrico en presencia de un agente salino. Sin embargo, la extracción no es cuantitativa ni selectiva ya que también se extraen las tierras raras y lantánidos. El tanto por ciento de extracción depende de la concentración de ácido nítrico (20, 21).

c) Óxido de mesitilo $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$. El óxido de mesitilo es un buen extrayente del torio en soluciones nítricas. Se ha encontrado que de 0,4 a 100 miligramos de torio, pueden extraerse cuantitativamente bajo ciertas condiciones, empleando medio nítrico 1,2 M y en solución saturada de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ (22, 59). En estas con-

diciones se extrae el 70 por ciento del Zr, el 9-8 por ciento de Va, Pt y Fe. Las tierras raras, Y, La, Be, Mg, Al, Th, Mn, Co, Cu, Zn, Ni, Mo, Sn, Ba y Pb se extraen menos del 1 por ciento, pero se rebajan estas cifras considerablemente lavando tres veces la fase orgánica con una solución nítrica saturada de nitrato de aluminio. Por ello parece en principio, un método aplicable al análisis por activación empleando portador de torio del orden de miligramos. También se ha demostrado que extrae cuantitativamente trazas de torio, aplicándose a su separación en mezclas de radionúclidos naturales, si bien también se extrae el bismuto y polonio (23).

d) Tributílfosfato (TBP). Es un disolvente empleado industrialmente para la extracción de torio y uranio de minerales. Se ha empleado ampliamente y ha sido muy estudiado (24, 25). Su principal inconveniente es que no es selectivo y en las condiciones de extracción de torio, extrae el uranio, neptunio y plutonio así como los productos de fisión que muestran un gran porcentaje de extracción. El ajuste de la composición de la fase acuosa para una separación radioquímica óptima, depende en grado elevado de la naturaleza de las impurezas presentes (26). Esto plantea graves problemas para su aplicación a un método analítico normalizado válido para una gran diversidad de matrices.

e) Óxido de tri-n-octílfosfina (TOPO). Este disolvente es también un excelente extrayente del torio en cantidades del orden de miligramos en medio nítrico. Se obtiene una excelente descontaminación de tierras raras, pero no así de cromo, uranio, circonio que son extraídos conjuntamente con él

Se emplea también diluido en ciclohexano aunque el principal inconveniente que presenta es que la extracción es lenta y necesita por lo menos 10 minutos para lograrse una extracción cuantitativa. Se puede emplear en medios clorhídrico, perclórico y nítrico diluidos, y la extracción es particularmente buena en medio nítrico 1 M con nitrato sódico como agente salino (27, 28).

f) Eter etílico. Aunque el éter etílico no es un extrayente del torio en condiciones normales, pero como extrae numerosas impurezas puede emplearse para purificarlo de otros elementos como el uranio que es fácilmente extraído (29).

2.2.3. Separación por intercambio iónico

El comportamiento del ión torio frente a resinas de intercambio iónico es muy variado, dependiendo del tipo de resina y de las condiciones del medio empleado, grado de acidez, tipo de ácido, agentes complejantes, etc.

Brevemente indicaremos las características principales de los procedimientos de separación de torio de otros elementos por intercambio iónico.

2.2.3.1. Resinas catiónicas

El ión torio tetrapositivo se absorbe en las resinas catiónicas más fuertemente que la mayoría de los iones. Esto hace posible, absorber pequeñas cantidades de torio de grandes volúmenes de solución, en la resina para concentrarlo. Así por ejemplo, con Dowex-50 el torio es retenido fuertemente en la columna en medio ácido clorhídrico a prácticamente todas las concentraciones. Para reti

rarlo de la columna hasta pasar un agente complejante a través de la columna, tal como ácido cítrico, ácido láctico, ión oxalato, etc. (30).

Varios de estos procedimientos se han aplicado para la preparación de torio y torio-234 (UX_1) libre de portador y para la separación de torio de uranio, protactinio y otros cationes (31, 32).

En medio nítrico el torio forma complejos cargados positivamente a partir de concentraciones superiores a ácido nítrico 4 M y por tanto, a estas concentraciones y superiores no es absorbido por resinas catiónicas, pero si lo es a concentraciones inferiores por ejemplo en NO_3H 1 N en que es retenido completamente (33, 34, 35).

2.2.3.2. Resinas aniónicas

El empleo de resinas aniónicas en la separación de torio puede dividirse en dos partes principales, según se trate de sistemas en medio clorhídrico o en medio nítrico.

En medio clorhídrico el torio que no forma complejos negativos con los iones Cl^- y por tanto no es absorbido por resinas de intercambio aniónico. Sin embargo, muchos otros elementos pesados y numerosos productos de fisión forman complejos negativos en medio clorhídrico concentrado, y pueden ser separados fácilmente de una solución de torio mediante una columna de resina. Por ejemplo, en DOWEX-1, el uranio (VI) neptunio (VI) y plutonio (VI) son fácilmente absorbibles en medio ClH 6N o superior. El neptunio (V) es absorbido a concentraciones superiores a 4 N, y el Pa (V) a partir de 8 N. Mientras que el Np (IV) es absorbido a partir de ClH 4 N. El com-

portamiento de numerosos elementos en medio clorhídrico a diferentes concentraciones ha sido estudiado por Kraus y Nelson, y a partir de los datos que estos autores dan en forma gráfica, pueden diseñarse numerosas separaciones del torio y diversos elementos (36, 37, 38, 62).

En medio nítrico el comportamiento del torio frente a resinas aniónicas es sorprendente. Danon (40) descubrió que el torio forma en soluciones nítricas complejos cargados negativamente que se absorben fácilmente en una columna de resina DOWEX-1. El coeficiente de distribución tiene un valor de 300 en un medio nítrico 8 N y decrece lentamente hasta 210 en medio nítrico 10 M. Otros elementos como el lantano y las tierras raras no se absorben tan fuertemente de modo que mediante elución con nítrico a diferentes concentraciones pueden ser fácilmente eluidos, mientras que el torio queda fuertemente retenido. El torio se eluye fácilmente de la columna mediante clorhídrico 2,4 N (39).

Este método puede ser base para la separación de torio y tierras raras. Sin embargo, los ensayos efectuados aunque son muy satisfactorios en cuanto a separación de torio, demuestran que el proceso es lento para su aplicación en análisis por activación del torio, ya que la elución de lantano y especialmente tierras raras presenta colas que necesitan lavados del orden de 8-10 volúmenes de columna, con la consiguiente lentitud. En cambio, es un método muy apropiado para su aplicación a la determinación de ionio.

2.3. Métodos de determinación de torio

Los métodos de determinación de torio son múltiples y muy variados, existiendo una abundantísima bibliografía de los mismos. Dado el escaso interés de los métodos clásicos de determinación de torio en el problema que nos ocupa, nos limitamos a dar una enumeración somera de los mismos, junto con la bibliografía correspondiente donde el lector interesado puede encontrar mayores detalles.

Los métodos gravimétricos, son poco sensibles y sólo se emplean para determinar cantidades de torio del orden de miligramos (41, 42, 43, 44).

Los primeros métodos colorimétricos de torio fueron indirectos empleando un exceso de un precipitante adecuado del torio y titulando el exceso del mismo (45, 46, 47). El descubrimiento de que el Th forma complejos estables con el EDTA (sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético) dió gran impulso a este tipo de valoraciones empleando diversos indicadores, como el rojo de alizarina (48), violeta de pirocatequina (49, 50) naranja de xileno (51), SPADNS (52, 53). Para la determinación del punto final se han empleado técnicas potenciométricas (54), espectrofotométricas, con aparatos automáticos (55) e incluso osciladores de alta frecuencia (56). En los métodos espectrofotométricos se han empleado agentes específicos capaces de formar complejos coloreados con el torio. Entre los más conocidos están la torina que ha originado numerosos métodos distintos (57 a 65) según los distintos iones interferentes, la morina (14, 66, 67), la quercitina (19, 68) y los diferentes ácidos cromotrópicos, como las DI-SNADS (69, 70), el SPADNS (71, 72) y el ácido 2,4 diclorofenoxilacético ó 2,4 D (73).

También se han empleado el ácido pararsónico (74) y el yodo producido en la reducción del yodato de torio (75) como base para métodos espectrofotométricos de determinación de torio.

Como la determinación de torio por métodos polarográficos directos es difícil, se han empleado métodos indirectos que emplean como agentes precipitantes previos, el ácido m-nitrobenzoico (76) o el yodato (77). También se han empleado métodos amperométricos de valoración de torio (78, 79) válidos sólo en el margen de miligramos.

Entre los métodos espectrométricos se han empleado la espectrometría de emisión (80, 81, 82), la fluorescencia de rayos X (84 y 85) e incluso la espectrometría de masas, en combinación con un proceso de dilución isotópica (83).

2.4. Métodos radioquímicos de determinación de torio

Los métodos radioquímicos de determinación de torio se pueden dividir en dos grandes grupos, los basados en la medida de su radiactividad natural, y los basados en la medida de la radiactividad producida artificialmente o análisis por activación neutrónica, que se estudia con todo detalle más adelante.

a) radiactividad natural

El empleo de la radiactividad natural para la determinación del torio, está limitado a la espectrometría gamma de los minerales, excepto en los casos especiales del radio-torio (Th-228) o ionio (Th-230). La mayoría de estos métodos están basados en la medida de la radiación gamma de 2.62 MeV del Tl-208, miembro de la serie radiactiva. No es probable que surjan problemas de equilibrio radiactivo

en productos naturales, ya que el tiempo necesario para alcanzarse el equilibrio en la totalidad de la serie es de 67 años (86, 87).

Las medidas de actividad total, gamma, beta o alfa, aunque se han realizado en algunos casos, son de poco uso ya que requieren la ausencia de miembros de las otras series radiactivas naturales y de que se haya alcanzado el equilibrio, lo que depende de la historia de la muestra, (89, 90). Otros métodos están basados en la disolución de la muestra y en el conteo alfa del toron, o en la medida diferencial de la actividad alfa de gran energía (8.78 MeV) del Po-212 (88), pero también dependen del estado de equilibrio. Se ha desarrollado un método independiente del estado de equilibrio de las muestras basado en medidas simultáneas de actividad beta y gamma de varios productos de desintegración (91, 92). En general los métodos de determinación de torio basados en su radioactividad natural, no son lo suficientemente sensibles para ser aplicados a la determinación de microgramos de torio.

También se ha empleado para la determinación de torio, la técnica de las emulsiones nucleares en placas fotográficas, en las cuales quedan registradas las trazas de las partículas alfa emitidas por la muestra. El número de trazos es directamente proporcional a la concentración del emisor y su forma y longitud dependen de su energía lo que permite identificar el núclido responsable y determinar su concentración. Se han empleado para la determinación de Th-232, Th-228 e ionio. Aunque la sensibilidad es muy elevada la técnica es compleja y presenta numerosos problemas (93, 94).

b) Análisis por activación

La determinación de torio por análisis por activación, se ha revelado como el método más sensible para la determinación de torio, y ha sido realizado por diversos autores empleando varios métodos distintos. La revisión bibliográfica de los procedimientos y métodos empleados se realiza más adelante, junto con su estudio crítico al estudiar las diversas posibilidades que ofrece esta técnica para efectuar el análisis (cf. 3.4.).

2.5. Sensibilidades analíticas de los distintos métodos de determinación de Th.

En la Tabla 2-II se resumen las sensibilidades analíticas, de los principales métodos de determinación de torio descritos en la breve revisión bibliográfica efectuada. En dicha tabla se indican los márgenes de concentraciones de torio analizados para los cuales puede aplicarse cada método. Por debajo de los límites inferiores el método es inaplicable.

Puede entonces observarse que para resolver el problema de determinación de trazas de torio, en el orden de unas pocas partes por millón e inferiores los métodos espectrofotométricos están en su límite inferior de sensibilidad y no pueden aplicarse en los casos más desfavorables. Únicamente la técnica de las placas fotográficas de emulsiones nucleares, resultaría apropiada, pero presenta graves inconvenientes de lentitud, interferencia con otros núclidos radiactivos y ser una técnica complicada y altamente especializada.

El análisis por activación, presenta una sensibilidad muy elevada, ya que es capaz de detectar cantidades de torio inferiores a 0.01 microgramo de torio, por lo que resulta muy adecuada para la resolución del problema planteado. Aunque también es una técnica muy especializada y requiere equipos poco comunes que no están al alcance de todos los laboratorios, en los laboratorios de la J.E.N. se dispone de los medios adecuados y de personal especializado. Es por ello por lo que hemos decidido abordar el problema analítico planteado, de determinación de trazas de torio mediante análisis por activación.

Dentro del análisis por activación existe la posibilidad de aplicar varios métodos distintos que difieren esencialmente en el tratamiento previo y en el isótopo empleado para la medida de la actividad. Las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos se discuten en el capítulo siguiente (cf. 3.3.).

TABLA 2-II

SENSIBILIDADES DE LOS DISTINTOS METODOS DE DETERMINACION DE TORIO

METODOS	CONCENTRACIONES DE Th ANALIZADAS	Referencias
METODOS GRAVIMETRICOS	20 - 400 mg	(41, 42, 43, 44)
METODOS COLORIMETRICOS		
EDTA - Rojo de alizarina S	6 - 50 mg	(48, 49, 50)
EDTA - Hg(III) Punto f. potenciométrico .	20 - 90 mg	(54)
EDTA - Cu. Punto f. espectrofotométrico.	20 - 70 mg	(55)
METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS		
Torina	5 μ g a 2 mg	(57 a 65)
Morina	2 - 1000 μ g	(14, 66, 67)
Quercitina	10 a 150 μ g	(68, 19)
DI-SNADNS	1 a 10 μ g	(69, 70)
(2, 4D)	2 a 15 μ g	(73)
METODOS POLAROGRAFICOS	10 mg	(76)
METODOS AMPEROMETRICOS	10 a 30 mg	(78, 79)
ESPECTROSCOPIA DE EMISION	3 a 20 % Th	(80, 81)
ESPECTROMETRIA DE MASAS	1 - 100 μ g	(83)
FLUORESCENCIA RAYOS X	1 - 250 mg	(84, 85)
METODOS RADIOQUIMICOS		
Medida radiactividad natural	0,1 - 100 mg	(86-92)
Emulsiones fotográficas	0,01 μ g	(93-94)
Análisis por activación	0,01 μ g	(95-96)

3. ANÁLISIS POR ACTIVACION DE TRAZAS DE TORIO

3.1. Fundamentos teóricos del análisis por activación

El análisis por activación se puede definir como un análisis químico o isotópico basado en la medida de la radiactividad artificial inducida en una muestra mediante bombardeo con partículas nucleares, generalmente neutrones. Por una serie de razones de tipo práctico, las partículas nucleares más utilizadas son los neutrones térmicos, si bien el método es susceptible de aplicarse con otros tipos de partículas nucleares. El método es capaz de alta sensibilidad y precisión para muchos elementos, dependiendo de muchas variables, como flujo disponible, sección eficaz de activación del elemento considerado, período de semidesintegración del isótopo formado, etc. (95, 96).

La activación de la muestra tiene lugar en un reactor nuclear donde es expuesta a un flujo elevado de neutrones térmicos durante un tiempo suficiente para que se produzca una cantidad fácilmente medible del radioisótopo del elemento X que se va a determinar. La actividad A_t (en desintegraciones por segundo) que se obtiene para un isótopo determinado de un elemento cualquiera, después de un tiempo de irradiación t , viene dada por la fórmula (96):

$$A_t = N \phi \sigma (1 - e^{-0,693 t/T})$$

Donde N = número total de núclidos del elemento X presentes en la muestra.

ϕ = flujo de neutrones térmicos en neutrones/cm²/seg.

σ = sección eficaz de activación del isótopo que sufre la reacción nuclear, de la que resulta la producción del isótopo a ser medido. Se expresa en barns = 10^{-24} .
 cm^2

T = período de semidesintegración del radioisótopo formado,

y teniendo en cuenta que el número de núclidos del elemento presentes en la muestra irradiada N es igual a:

$$N = \frac{0.602 \times 10^{24} \times \theta \times X(g)}{M}$$

Siendo 0.602×10^{24} el número de Avogadro

θ = abundancia isotópica del núclido que sufre la reacción nuclear expresada en tanto por ciento.

M = el peso molecular del isótopo irradiado

$X(g)$ = el peso en gramos del elemento existente en la muestra

La expresión anterior puede expresarse en términos de peso como:

$$X(g) = \frac{A_t M}{\phi \cdot 0.602 \cdot 10^{24} \cdot \sigma \cdot \theta (1 - e^{-0.693 t/T})}$$

Siendo M el peso molecular del isótopo que sufre la reacción nuclear.

Con esta fórmula se puede calcular la actividad producida para un determinado peso del elemento, conocidos los restantes términos de la misma.

No entramos aquí a discutir las condiciones que influyen en la sensibilidad, ni el carácter isotópico del análisis, ni tampoco la forma práctica de realización del mismo. Digamos únicamente que a efectos prácticos se utiliza el método del comparador que consiste en la irradiación simultánea con las muestras desconocidas de una cantidad conocida del elemento a analizar que se procesa y se mide su actividad en las mismas condiciones. De esta forma al independizarse de una serie de parámetros comunes a las muestras desconocidas y al comparador, una comparación directa de las actividades medidas nos permite calcular el peso del elemento a analizar en la muestra desconocida.

Recalcaremos únicamente que como todos los elementos existentes en la muestra se vuelven radiactivos en mayor o menor grado según la expresión anterior, es necesario una separación radioquímica rigurosa del radionúclido cuya actividad se mide, para librarlo del resto de las actividades contaminantes que interfieren en la medida, si bien en el caso de emisiones gamma, se puede aplicar en algunos casos la espectrometría gamma, que permite la medida de una radiación de energía determinada en presencia de impurezas activas de otras energías. Es decir, se recalca la necesidad de separaciones radioquímicas eficaces, si bien en muchos casos se puede acudir al empleo de portadores inactivos del mismo elemento, que permiten de paso efectuar una corrección por el rendimiento de la separación radioquímica.

3.2. Análisis por activación de torio

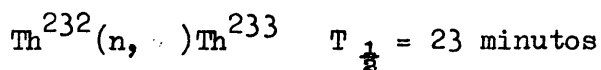
El único isótopo del torio existente en la naturaleza, aparte de los isótopos asociados a las series radiactivas naturales de

las que se hizo mención anteriormente, es el torio-232, con una abundancia isotópica del 100 por cien, presentando una sección eficaz de activación de 7,33 barns lo que permite una elevada sensibilidad de detección por análisis por activación con neutrones térmicos (96).

Durante la irradiación con neutrones se produce la reacción nuclear $\text{Th}^{232}(n, \gamma) \text{Th}^{233}$ produciéndose el isótopo Th-233, de 23 minutos de período de semidesintegración que es un emisor beta puro de una energía de 1,23 MeV, desintegrándose a Pa-233, el cual emite betas de 0,25 y 0,14 MeV y gammas de 0,31, 0,34 y 0,10 y 0,40 MeV con un período de 27,4 días (97, 98).

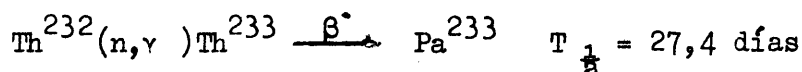
Por tanto, existen dos posibilidades para efectuar el análisis por activación de torio en cuanto a la medida de la actividad según se mida Th-233 o Pa-233, así como la doble posibilidad de realizar una separación de torio previa a la irradiación. En resumen las posibilidades del análisis por activación de torio son:

- 1ª.- Análisis por la reacción (n, γ) directo sobre la muestra sin tratamiento previo empleando la reacción nuclear



utilizando para la medida la actividad beta del Th-233

- 2ª.- Análisis directo por la reacción (n, γ) seguida de desintegración beta, empleando la siguiente secuencia de reacciones nucleares:



y utilizando para la medida la actividad beta o gamma del protactinio-233.

3ª.- Análisis indirecto con separación previa del torio, antes de la irradiación neutrónica. Una vez separado el torio la determinación puede hacerse indistintamente por la medida de Th-233 o Pa-233 según los métodos 1 y 2 respectivamente.

3.3. Estudio crítico de las ventajas e inconvenientes de cada método

Sensibilidad.- Las sensibilidades teóricas de ambos procedimientos mediante separación y medida de Th-233 y Pa-233 son prácticamente equivalentes y del mismo orden de magnitud. El cálculo muestra que una irradiación de 22 minutos de duración seguida de un proceso de separación y medida de Th-233 tiene una sensibilidad análoga a una irradiación de 27 días seguida de separación y medida de Pa-233. El límite de detección depende del flujo de neutrones disponible, duración de la irradiación y eficiencia del contador empleado en la medida de la actividad, así como del tiempo empleado en la separación, en el caso del torio-233 de período de semidesintegración corto. Con un flujo de 10^{12} n/cm²/seg. los límites de detección están en los límites de 0,01 - 0,05 microgramos de torio (10^{-8} gramos) (99).

Mientras que en el caso de medida de Th-233 influye mucho en la sensibilidad el tiempo empleado en la separación radioquímica, éste no es crítico en el método que emplea la medida de protactinio de un período de días. Sin embargo, este último método requiere un período de irradiación mucho más largo, del orden de varios días para alcanzar una sensibilidad análoga.

Rapidez.— Mientras que el método con medida de la actividad del torio-233, tiene necesariamente que ser muy rápido 1-2 horas como máximo, incluidas irradiación, separación y medida, el método basado en la medida de protactinio necesita del orden de 15-20 días para realizar un análisis completo, principalmente a causa de la prolongada irradiación lo que lo hace totalmente inadecuado como método analítico para un control de fabricación, que no puede de ninguna manera aceptar una demora semejante en la recepción de los datos analíticos.

Separaciones radioquímicas necesarias.— El hecho de que el torio-233 sea un emisor beta puro, de un período de semidesintegración corto de 22 minutos exige que las separaciones radioquímicas para un método analítico que lo emplee, sean:

- a) rápidas para evitar pérdidas de sensibilidad
- b) altamente específicas y muy limpias que obtengan el producto final de una elevada pureza radioquímica para evitar interferencias en la medida,

es decir, los métodos de separación necesarios reúnen las condiciones más difíciles exigibles a un método de separación; rapidez, especificidad y ausencia de contaminaciones. Sin embargo, los casos de análisis directos presentan la ventaja que es posible utilizar portador isotópico de torio inactivo para determinar el rendimiento de la separación, que por otra parte, no necesita ser cuantitativa si bien con el mayor rendimiento posible.

Por el contrario, al ser el Pa-233 un emisor beta-gamma de

período largo su separación radioquímica no exige límites tan estrictos de rapidez y separación específica, ya que admite pequeñas contaminaciones que pueden eliminarse en la medida de la actividad gamma por medios puramente instrumentales como la espectrometría gamma. Sin embargo, frente a estas ventajas presenta la dificultad de que no es posible emplear un portador isotópico para determinar el rendimiento y las separaciones deben ser cuantitativas, lo cual introduce cierta imprecisión en los resultados si no se cumple esta condición.

En el caso de determinación de torio por medida del torio-233 por el método directo, es decir, sin separación previa, el problema se agrava, ya que todos los elementos existentes en la muestra irradiada llegan a ser radiactivos en mayor o menor grado, existiendo también productos de fisión del uranio, que casi siempre acompaña al torio en la naturaleza. Por otra parte, no es posible dejar algún período de enfriamiento para simplificar el problema por desintegración de los isótopos de período corto. Por todo ello, los riesgos de contaminaciones del producto final son múltiples y las separaciones deben ser eficaces y rápidas. Es decir, las condiciones básicas para establecer un método analítico es encontrar etapas de descontaminación altamente eficaces y a la vez rápidas.

En el caso de emplear métodos indirectos, es decir, con separación previa de torio antes de la irradiación con neutrones, el problema en cuanto a limpieza de separaciones, es análogo, agravado con la imposibilidad de emplear portador isotópico de torio, lo que obliga a utilizar métodos de separación para trazas únicamente, lo que presenta dificultades para determinar las posibles pérdi

das de torio durante el proceso previo, si bien se pueden determinar el rendimiento mediante el empleo de trazador de torio-234. Por el contrario, no existen dificultades en cuanto al tiempo empleado en la separación que puede ser tan lenta como se quiera.

Los métodos indirectos, también presentan el inconveniente de anular una de las mayores ventajas del análisis por activación directo, que es la ausencia de contaminaciones al evitar toda manipulación de la muestra previa a la irradiación.

En la Tabla 3-I se resumen las ventajas e inconvenientes de los 4 métodos posibles.

3.4. Revisión bibliográfica de los métodos de análisis por activación de torio

En contraste con el gran número de publicaciones existentes de determinación de torio por los métodos clásicos, la determinación de torio por análisis por activación ha recibido una atención relativamente escasa, sin duda debido a las dificultades intrínsecas que presenta. Sin embargo, en la bibliografía han aparecido trabajos que tratan de todos los métodos posibles. La mayoría de los autores se han decidido por la irradiación directa sin tratamiento previo, y el aislamiento y medida de la actividad del Pa-233. Leddicotte y Mahlman (100, 101) describen un procedimiento en el que las muestras irradiadas se disuelven por ataque con una mezcla de ácidos. En la solución resultante se extrae el Pa-233 con diisobutil-carbinol, según el procedimiento de Moore (102), que emplea ácido oxálico para complejar el Nb-95 formado en la fisión del uranio. La actividad gamma del Pa-233 se mide directamente en alícuotas de la fase orgánica con un detector de centelleo

TABLA 3-I

VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS METODOS POSIBLES DE ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO

	MEDIDA ACTIVIDAD Th-233 $T_{1/2} = 23 \text{ min.}$		MEDIDA ACTIVIDAD Pa-233 $T_{1/2} = 27,4 \text{ días}$	
	Método directo	Método indirecto	Método directo	Método indirecto
Tratamiento previo	Ninguno	Separación trazas Th cuantitativa y muy específica	Ninguno	Separación trazas Th cuantitativa y muy específica
Duración de la irradiación	5-10 minutos	5-10 minutos	10-15 días	10-15 días
Sensibilidad analítica	Depende de la duración de la separación de torio	Independiente de la duración de la separación previa de Th	Depende de la duración de la irradiación	Depende de la duración de la irradiación.
Rapidez analítica	Muy rápido apenas unas horas	Rápido 2 días	Lento 15-20 días	Lento 15-20 días)
Radionuclido e instrumentación	Th-233. Contador Geiger Müller	Th-233. Contador Geiger Müller	Pa-233 Espectrometría gamma	Pa-233. Espectrometría gamma

(Continúa) ../..

TABLA 3-I (Continuación)

	MEDIDA ACTIVIDAD Th-233 $T_{1/2} = 23 \text{ min.}$		MEDIDA ACTIVIDAD Pa-233 $T_{1/2} = 27,4 \text{ días}$	
	Método directo	Método indirecto	Método directo	Método indirecto
Separaciones posteriores a la irradiación	Separación Th Muy específica, muy rápida, libre de contaminantes. No tiene que ser cuantitativa pues se emplea un portador inactivo.	No necesita	Separación Pa Específica, puede ser muy lenta, admite pequeñas contaminaciones. Cuantitativa ya que no hay portador.	No necesita
Riesgo contaminaciones con torio	No existe	Elevado en la separación previa de torio	No existe	Elevado en la separación previa de torio
Riesgo de pérdidas de Th	No existe, pues se corrige por rendimiento del portador añadido.	Elevado en la separación previa. Puede corregirse empleando un trazador de Th.	Elevado en la separación de protactinio. Puede corregirse empleando un trazador de Pa	Elevado en la separación previa. Puede corregirse empleando un trazador.

La medida de la actividad de Pa-233, ha sido también elegida por Bate y colaboradores (103, 104) para la determinación del contenido de torio de meteoritos férricos y pétreos por activación. El procedimiento empleado consiste en una irradiación de las muestras, disolución posterior y separación radioquímica del protactinio siguiendo un largo y complicado procedimiento.

Otros autores que han empleado la medida de la actividad del Pa-233 en el análisis por activación de torio en rocas y minerales, son Morgan y Lovering (105, 106). Estos autores, determinan simultáneamente torio y uranio, mediante separaciones radioquímicas de Pa-233 y Np-239 respectivamente. La separación radioquímica del protactinio y neptunio es realizada mediante intercambio iónico con resinas aniónicas en medio clorhídrico, con etapas de purificación posterior mediante metil-isobutil-cetona, (107) para el Np-233 y una doble extracción con di-isobutilcarbinol (108) para el Pa-233, seguida de una purificación final con la mezcla de TTA-xileno, a partir de la cual se preparan las muestras para la medida de la actividad. El principal inconveniente del método es que los rendimientos de recuperación del Pa-233 son muy bajos, oscilando entre el 5 y el 30 por ciento.

Un trabajo muy reciente de Liye aparecido en Talanta el pasado año (109), describe un método de separación radioquímica de Pa-233 a partir de torio irradiado con neutrones térmicos, que puede emplearse como base de un método de análisis por activación, mediante aislamiento y separación del Pa-233 con una solución de n-benzoil-n-fenilhidroxilamina en cloroformo.

La medida de la actividad del Pa-233 se ha empleado para la determinación de torio en diversos materiales en marchas generales sistemáticas en las que se determinan simultáneamente varias impurezas. Albert ha desarrollado una marcha general para la determinación de múltiples impurezas en metales ultrapuros por análisis por activación (110, 111, 112). El procedimiento de separación radioquímica incluye una separación de protactinio por intercambio iónico, habiéndose aplicado el método satisfactoriamente para la determinación de torio y otras impurezas en matrices de aluminio, hierro y circonio.

Schultz y Coquema (113) también describen una marcha general para la determinación de tántalo, torio, cobalto y escandio por análisis por activación neutrónica en materiales de interés geológico, tales como rocas y meteoritos. Las principales etapas del método son irradiación, separación radioquímica y purificación de los radio-núclidos a medir por cromatografía sobre papel. El análisis de torio se realiza mediante purificación y medida de Pa-233.

Asimismo Seyfang y Todd describen un método de análisis de impurezas en berilio principalmente uranio y torio empleando también la purificación y medida del Pa-233. El método está normalizado y se realiza por control remoto en vitrinas irradiadas dada la elevada radiactividad de las muestras irradiadas (114).

La medida directa del Pa-233 ha sido también empleada por diversos autores empleando una separación previa del torio antes de la irradiación. Generalmente este procedimiento se ha empleado en métodos para determinar la relación isotópica $\text{Th-230(ionio)}/\text{Th-232}$, en los que se ha necesitado una purificación previa del Th-230. Alícuotas de la solución purificada de ionio se irradian midiéndose direc-

tamente la actividad del Pa-233. Este procedimiento ha sido empleado por Matsumoto (115), y por Lieser y colaboradores, (116, 117), que determinan así simultáneamente Th-230 (ionio) y Th-232. La separación de ionio previa a la irradiación, consiste en una precipitación de fluoruros y una extracción del torio con TTA en benceno y reextracción con NO_3H 2N. Alícuotas de la solución purificada se irradian en un reactor nuclear a un flujo de 10^{11} nv, y se mide la actividad gamma del fotopico de 310 KeV del Pa-233 con un detector de centelleo y un analizador multicanal. La medida se realiza varios días después de la irradiación, para que decaigan las actividades inducidas en el plexiglás empleado como soporte de la muestra.

En contraposición al elevado número de referencias citadas sobre el empleo del Pa-233 para el análisis por activación del Th-232, se encuentran muy pocas con el empleo del isótopo Th-233, que ha sido considerado mucho menos atractivo para el análisis por las dificultades intrínsecas, a su corto período de desintegración y a ser un emisor beta puro. Únicamente se encuentran un par de referencias en la bibliografía. Se han empleado tantos métodos directos sin separación previa como métodos indirectos con separación previa del torio.

Rona (122), ha determinado la relación Th-232/Th-230 en minerales de uranio empleando un método indirecto. El torio se separa del mineral de uranio y se determina el contenido del Th-232 por activación por medida directa del Th-233 mientras que el contenido de Th-230 (ionio) se determina por conteo de partículas alfa.

Jenkins en 1955 (99) estableció un método de análisis por activación de pequeñas cantidades de torio, por irradiación directa sin separación previa, aislamiento y purificación del torio, y medida de la actividad beta del Th-233. Como se ha indicado en el apartado anterior las principales dificultades se encuentran en el método de separación química que ha de ser eficaz, rápido y muy selectivo. El procedimiento de separación química empleado por Jenkins consiste en una fusión de las muestras irradiadas con peróxido de sodio en crisol de platino, durante 15 minutos, disolución del fundido y adición de portador inactivo de torio. El torio se precipita como oxalato con ácido oxálico, que se lava y disuelve en SO_4H_2 2N, adicionándose MnO_4K_2 para oxidar el neptunio. Finalmente el torio es precipitado como hidróxido, disuelto y purificado por paso a través de una columna de alúmina lavada con éter. Después de eliminar el éter en la fase acuosa se realiza una precipitación final del torio como oxalato, que se filtra, se monta y se pesa para determinar el rendimiento, procediéndose a la medida de la actividad beta del Th-233 con un contador Geiger-Müller.

Los principales inconvenientes del método de Jenkins son los siguientes:

a) El tiempo requerido en la separación radioquímica es excesivamente largo, 2-3 horas por muestra, lo cual repercute en la sensibilidad del método dado el período de semidesintegración del Th-233.

b) La separación radioquímica empleada no es excesivamente eficaz. El neptunio-239 producido en la activación del uranio, no se descontamina eficazmente lo que obliga a emplear en la medida un

absorbente de aluminio de 100 mg/cm^2 de espesor, que absorbe completamente la débil partícula beta del Np-239, pero que al mismo tiempo reduce la eficacia de medida del Th-233 por un factor tres. Con respecto a los productos de fisión, los estudios de descontaminación muestran un factor de descontaminación de 10^5 , que se revela insuficiente para muestras conteniendo cantidades moderadas de uranio.

c) El rendimiento de torio en la separación es alrededor de un 35 por ciento lo cual también reduce la sensibilidad práctica del método otras tres veces.

d) El tiempo de irradiación elegido de 20 minutos para aumentar la sensibilidad (aproximadamente la mitad de la actividad de saturación), induce una actividad excesiva en muestras conteniendo uranio debida a productos de fisión, con las consiguientes dificultades de manipulación y necesidad de una descontaminación eficaz. Este inconveniente fué eliminado parcialmente realizando la irradiación de las muestras envueltas con una lámina de cadmio de $6/1000$ de pulgada, para filtrar los neutrones térmicos responsables de la fisión del uranio, y que no afecta el paso de los neutrones de energía correspondiente al pequeño pico de captura de resonancia del torio a 23 eV.

No obstante el método es adecuado para determinar $0,1 \text{ } \mu\text{g}$ de torio en muestras de $0,1 \text{ gramo}$, lo que permite una sensibilidad de una parte por millón con un flujo de 10^{12} nv , según datos del propio Jenkins (99).

Recientemente este mismo año el Dr. Born y col. (118, 119), en conexión con el proyecto internacional origen de estos trabajos, han desarrollado un método de determinación de torio por análisis

por activación empleando en la medida el torio-233. Las muestras se irradian en un reactor tras cadmio para reducir la reactividad de productos de fisión, como se indicó anteriormente. Según comunicación personal de los autores (118) la actividad total de la muestra se reduce por un factor de 100 mientras que la actividad del Th-233 únicamente se reduce por un factor cuatro. El método de separación radioquímica del torio empleado, consiste en disgregación de la muestra con carbonato sódico y potásico y 3 mg de portador de torio durante 15 minutos, el fundido se disuelve en NO_3H 8N, y se separa por filtración la sílice insolubilizada. En el filtrado se extrae el torio con 5 g de resina DOWEX-1, en forma nítrica mediante una operación en baño. La resina se lava y se extrae el torio con 50 ml de ClH 0,1 N. Se precipita el torio como hidróxido y se disuelve en NO_3H 7 N, repitiéndose de nuevo la fijación del torio por resina aniónica en medio nítrico con una operación en baño. El torio se eluye con ClH 6 N, y el eluido se pasa por una columna de resina DOWEX-1, para fijar las trazas de uranio que se fijan como complejo clorado. En la disolución ácida se precipita el torio como hidróxido que se aspira con un filtro de membrana midiéndose su actividad beta. El rendimiento puede determinarse a partir de la cantidad de portador añadida mediante medida de la actividad alfa, o por métodos volumétricos.

Los principales inconvenientes del método parecen ser principalmente el elevado tiempo que requiere la separación radioquímica, especialmente la doble fijación del torio en la resina aniónica, que si se acorta perjudica los rendimientos. Parece ser que el tiempo requerido es de varias horas con la consiguiente pérdida de

sensibilidad. Otro inconveniente es la separación de la sílice, que perturba la filtración haciéndola excesivamente lenta y que retiene cantidades apreciables de torio.

También se han empleado otros métodos de determinación de torio por análisis por activación distintos de los descritos. Así Amiel (120, 121) emplea un método no destructivo basado en la medida de los neutrones retrasados emitidos por los productos de fisión. Las muestras son irradiadas en un reactor nuclear durante 1 minuto e inmediatamente se detecta la emisión de neutrones retrasados mediante seis contadores de neutrones de trifluoruro de boro en forma de anillo rodeando la muestra. El método es capaz de detectar un microgramo de torio, incluso en presencia de uranio seleccionando el tipo de neutrones bombardeantes. Se ha aplicado para minerales y combustibles nucleares.

Otro método empleado para determinar pequeñas cantidades de torio es el utilizado por Cherdyntsey y cols. mediante la medida de los fragmentos de fisión producidos en la fisión del núcleo de torio durante la irradiación con neutrones procedentes de una fuente de radio-berilio (122). El método exige una separación previa del torio, que se realiza por coprecipitación con oxalato de cerio. El precipitado se coloca en una cámara de ionización y se irradia con un rayo de neutrones rápidos registrándose el número de fisiones producidas por recuento del número de fragmentos de fisión. Medidas simultáneas irradiando con neutrones rápidos y parcialmente frenados permiten hacer la determinación en presencia de uranio.

P A R T E E X P E R I M E N T A L G E N E R A L

4. EQUIPOS Y TECNICAS EMPLEADOS

4.1. Espectrometría gamma

La técnica de la espectrometría gamma se ha utilizado profusamente a lo largo del trabajo experimental desarrollado en esta memoria, bien para identificar diversos radionúclidos contaminantes, en las distintas etapas de los procesos de separación, bien para comprobar la pureza de los núclidos empleados como trazadores. Por ello y ante la importancia que esta técnica ha adquirido con el desarrollo de los modernos equipos de analizadores multicanales, que la ha revelado como imprescindible para realizar cualquier trabajo en el campo de la Química Nuclear, Radioquímica, o donde se utilizan isótopos radiactivos, es por lo que nos hemos decidido a explicar someramente las bases teóricas de la misma, especialmente aquéllas que facilitan la interpretación de los espectros gamma.

La espectrometría gamma, consiste en obtener el espectro de energía gamma de las radiaciones emitidas por un radionúclido mediante un detector de respuesta proporcional a la energía del fotón incidente y un mecanismo electrónico que clasifique y registre los impulsos recibidos del detector. Hoy en día se utilizan ampliamente los detectores de centelleo formados por un cristal de Ina(Tl) y un tubo fotomultiplicador, asociados a diversos circuitos electrónicos. Ahora bien, los espectros gamma suelen ser muy complejos y difíciles de interpretar, aún en el caso de tratarse de un simple radionúclido con un esquema de desintegración sencillo. Como ilustración de lo que sigue, en la Fig. 1 se indica el espectro gamma hipotético de un núclido con un esquema de desintegración de β^- , β^+ , y captura electrónica, que emite dos gammas de energías 1,00 y 2,50 MeV respectivamente. A fin de comprender e interpretar correctamente los espectros gamma obtenidos por espectrometría gam-

ma por centelleo, es importante tener un conocimiento claro de las bases teóricas de la espectrometría gamma. Para ello lo primero que es necesario conocer son los fenómenos que tienen lugar en un detector de cristal de INa(Tl) (124).

Un rayo gamma o fotón, que interacciona con el cristal pierde su energía en una o varias etapas, excitando los niveles electrónicos de los átomos que componen el cristal. Cuando los átomos excitados vuelven a su estado de reposo, emiten un destello luminoso cuya intensidad es proporcional a la cantidad de energía absorbida por el átomo transferida por el fotón incidente.

El destello de luz producido por el átomo al volver a su estado de reposo, incide sobre el fotocátodo de un tubo fotomultiplicador, el cual proporciona un impulso eléctrico amplificado proporcional a la intensidad del destello. Este impulso es amplificado de nuevo, mediante un preamplificador y un amplificador lineal y finalmente es seleccionado y registrado bien mediante un analizador de canales, o un analizador de canal con registro gráfico.

Las características de un espectro gamma surgen de la manera en que el fotón gamma pierde su energía cediéndosela a los átomos del cristal. Esta pérdida de energía puede hacerse de tres formas mediante efecto fotoeléctrico, efecto Compton, o producción de pares.

El efecto fotoeléctrico tiene lugar cuando toda la energía del fotón gamma, se transfiere a un electrón, y éste es proyectado o arrojado fuera del átomo con una energía cinética igual o muy parecida a la del rayo gamma incidente. El electrón pierde su energía cinética por colisiones con otros electrones de otros átomos, excitándolos y produciendo destellos luminosos que son registrados como uno por el fotocátodo y, finalmente, aparecen como un "fotopico" o "pico fotoeléctrico" en el espectro dado por el instrumento. La energía de este fotopico será muy aproximadamente igual a la energía del rayo gamma incidente; éste es el pico del espectro normalmente empleado para la identificación del radionúclido emisor de gammas, y son a los que se refieren los fotopicos señalados A y B con sus energías en la Fig. 1.

La energía cinética del electrón arrojado fuera del átomo es igual a la energía del fotón incidente menos la energía de ligadura del electrón, pero como ésta es del orden de unos pocos electrón-voltios, resulta despreciable frente a la energía del fotón, del orden de miles o millones de electrón voltios (MeV). Por ello prácticamente la energía del fotopico o pico fotoeléctrico es la misma del fotón incidente (125).

El efecto Compton ocurre cuando el fotón gamma entra en colisión con un electrón al cual transfiere solamente una fracción de su energía, dependiendo esta fracción del ángulo con el que el fotón es

desviado de su dirección primitiva.

Estas interacciones pueden describirse por la fórmula:

$$E_B = \frac{E_Y}{1 + \frac{m_0 c^2}{E_Y (1 - \cos \theta)}}$$

Donde:

- E_B energía de retroceso del electrón
- E_Y energía del fotón gamma incidente
- $m_0 c^2$ energía en reposo del electrón
- θ ángulo de rechazo del fotón por la colisión

El fotón después de sufrir una colisión Compton puede perder su energía, bien mediante una interacción de tipo fotoeléctrico o bien sufrir adicionales colisiones Compton. En el primer caso, si el fotón se absorbe completamente dentro del cristal el impulso registrado caerá en el pico fotoeléctrico. Sin embargo, si el fotón escapa del cristal después de sufrir una o varias colisiones Compton, el instrumento registrará un impulso de una energía más baja. Como la cantidad de energía que puede perder el fotón en una colisión de tipo Compton varía con el ángulo de rechazo, como se dijo anteriormente, las energías registradas por el instrumento serán más bajas que las del fotopico con un amplio margen de variación, y en el espectro originarán lo que se denomina "efecto Compton" inmediatamente anterior al fotopico y que es un espectro continuo con una pequeña protuberancia al final del mismo, llamada pico de Compton y una profunda hondonada entre éste y el fotopico, llamada sima de Compton, tal y como se indica en la Fig. 1 para los fotopicos de energías A y B.

El pico de Compton, es debido a la suma de dos causas: en primer lugar a que según se deduce de la fórmula anterior, la energía cedida en una colisión Compton es máxima, cuando el ángulo de rechazo es de 180° , es decir, cuando el electrón sale rechazado hacia adelante y el fotón incidente rebota y retrocede en la misma dirección y, en segundo lugar, a que según se puede demostrar por la ecuación de Klein-Nishina la probabilidad para un efecto Compton incrementa con el ángulo de rechazo y llega a ser máxima cuando dicho ángulo vale 180° . En consecuencia, se produce un pico, sobre el Compton continuo, situado al principio del mismo (126).

La sima de Compton, ocurre cuando el fotón después de sufrir una colisión Compton con rechazo a 180 grados sale fuera del cristal y por tanto no pierde más energía en ningún tipo de efectos. Por el contrario, si el fotón procedente de una colisión Compton con rechazo a 180° sufre el efecto fotoeléctrico, el instrumento registra un pico a bajas energías que es llamado pico de rebote a 180° o simplemente rebote cuya energía viene dada por la fórmula:

$$E_{\text{reb}} = E_{\gamma} - E_{\text{max}}$$

donde:

- E_{reb} energía del fotón rebotado a 180 grados que sufre el efecto fotoeléctrico.
- E_{γ} energía del fotón incidente
- E_{max} energía máxima del efecto Compton producida por el rebote a 180 grados.

En la Fig. 1 pueden apreciarse la existencia del pico de rebote a bajas energías.

El tercer proceso por el que un fotón puede perder su energía es la producción de pares. En la vecindad de un núcleo, un fotón de energía mayor de 1,02 MeV, puede formar dos partículas, un electrón y un positrón. Estas partículas poseen una energía cinética de $E = 1,02$ MeV que pierden mediante su colisión con electrones. Cuando la energía cinética del positrón se aproxima a cero, entonces sufre con un electrón un proceso de aniquilación para producir dos fotones en direcciones opuestas, cada uno de los cuales tiene una energía de 0,51 MeV. Si todos estos procesos son detectados por el instrumento la energía gamma será registrada en el fotopico. Pero si uno de los fotones de 0,51 MeV escapa fuera del cristal, en el espectro gamma aparecerá un pico a una energía de 0,51 MeV menor que la energía del fotopico. Si ambos fotones de 0,51 MeV escapan del cristal, en el espectro aparecerá un pico a una energía de 1,02 MeV menor que la energía del fotopico. Estos picos son llamados "picos de escape" y se muestran en el espectro hipotético de la Fig. 1. Estos picos aparecen muy claramente en el espectro del sodio-24 del que son componentes típicos, a energías de 1.73 y 2.24 MeV.

Otro fenómeno que aparece generalmente en el espectro cuando se utiliza un cristal de pozo, debido a su mayor eficiencia, es el efecto de suma por coincidencia y lo que a veces se llama apelo-tonamiento (pile up). Esto ocurre cuando dos fotones diferentes entran en el cristal e interaccionan exactamente al mismo tiempo, entonces el fotocatodo verá ambos destellos de luz como uno solo y producirá un pico falso que puede crear confusión si no se interpreta correctamente. La energía de este pico llamado pico suma será la suma de las energías de los fotones incidentes. Finalmente, si los radionúclidos de la muestra emiten positrones, éstos perderán su energía cinética por colisión con electrones y cuando ésta se aproxima a cero sufren un proceso de aniquilación dando lugar a dos fotones de 0,51 MeV y estos fotones serán registrados apareciendo un pico a una energía de 0,51 MeV, llamado pico de aniquilación que viene indicado en la Fig. 1. Estos picos de aniquilación de 0.51 MeV son clásicos y aparecen en todos aquellos núclidos emisores de positrones tales como el sodio-24, cobre-64, etc.

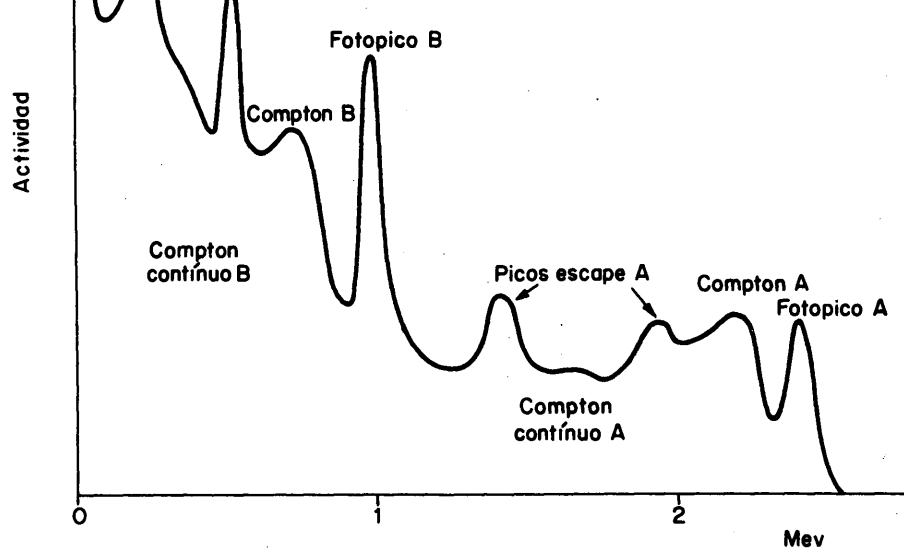


FIG.1.- ESPECTRO GAMMA HIPOTETICO DE UN NUCLEO DE $B^+ B^-$ (C.E) CON DOS GAMMAS DE ENERGIAS 1,00 Y 2,50 Mev.

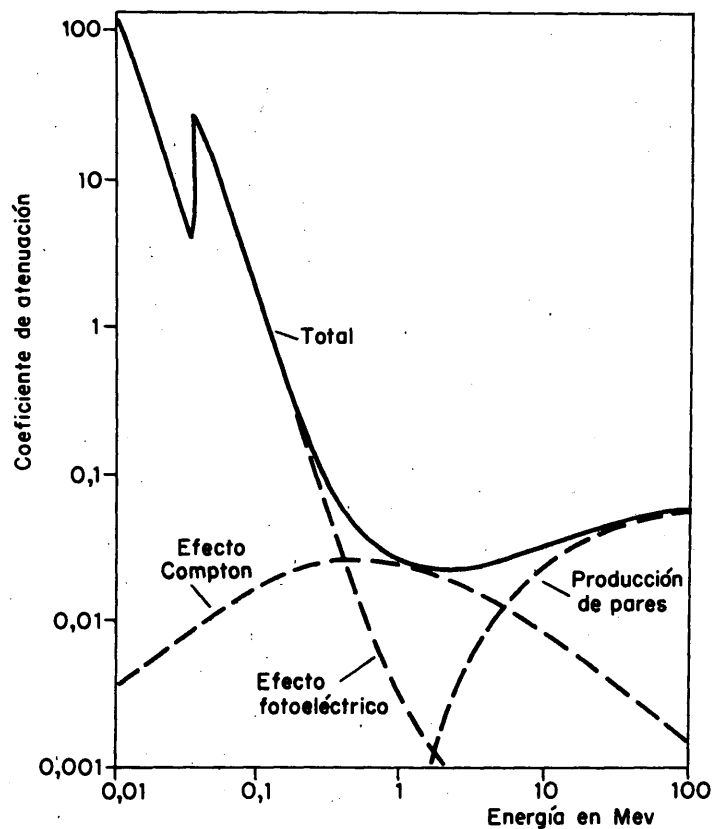


FIG.2.- COEFICIENTES DE ATENUACION DEL YODURO SODICO EN FUNCION DE LA ENERGIA DE LA RADIACION GAMMA.

Si se emplea un cristal de pozo, se puede originar un nuevo fenómeno que complica aún más el espectro. La radiación de aniquilación origina sumas por coincidencias al registrarse simultáneamente los dos fotones emitidos en el proceso de aniquilación, en direcciones opuestas que tienen una gran probabilidad de ser absorbidos en el caso de un cristal de pozo. En consecuencia, aparecería un pico suma de aniquilación a energía de 1,02 MeV.

Todos los efectos de interacción de la radiación gamma con el cristal de INa estudiados de un modo cualitativo, tienen lugar en mayor o menor proporción en función de la energía del fotón incidente. A bajas energías predomina el efecto fotoeléctrico, mientras que a altas energías superiores a 1,02 MeV empieza a predominar la producción de pares. El efecto Compton por el contrario tiene una mayor probabilidad de producirse a energías intermedias aunque cubra toda la escala. En la Fig. 2 se representan los coeficientes de atenuación del yoduro sódico en función de la energía de la radiación gamma incidente, desglosados según el efecto que la produce, que dan una idea de la probabilidad de producirse cada uno de los efectos estudiados (127).

4.2. Equipos empleados

Equipos de espectrometría gamma

El equipo de espectrometría gamma disponible en el laboratorio consta de los siguientes componentes:

- Detector de centelleo de cristal de INa(Tl) de 3 x 3" con su tubo fotomultiplicador Dumont y un preamplificador JEN.
- Analizador multicanal Intertechnique de 400 canales, provisto de memoria magnética de codos de ferrita, con capacidad de almacenamiento de 10^6 impulsos por canal, provisto de tubo de rayos catódicos para visualización directa de los espectros, así como fuente de alta tensión, amplificador de ganancia regulable, control automático del tiempo muerto, etc. La salida de la información almacenada en la memoria se realiza mediante una máquina de escribir eléctrica, y su correspondiente traductor a un ritmo 2 canales por segundo.

También existe un equipo de cintas magnéticas para la salida rápida de la información que permite registrar el contenido de toda la memoria en 4 segundos.

El detector está montado en un blindaje cilíndrico de 15 cm de plomo, diseño y construcción JEN, cuya tapa se levanta automáticamente mediante un motor eléctrico y un gato hidráulico.

Equipos de medida de actividades totales

Para la medida de las actividades gamma se dispone de un equipo compuesto de:

- Detector de centelleo con cristal de INa(Tl) de 2 x 2" tipo pozo y tubo fotomultiplicador alojado en un blindaje cilíndrico normalizado tipo JEN de 5 cm de plomo de espesor de pared.

- Escala rápida Philips, Mod. PW-4231
- Fuente de alta tensión estabilizada Philips, Mod. PW 4025/10
- Minutería electrónica Philips, Mod. PW 4261

El equipo de medida para la actividad beta está compuesto:

- Tubo Geiger Müller de halógeno, tipo ventana final de mica, mod. 18506 de $2,5 \text{ mg/cm}^2$ de espesor de ventana. Blindaje y soporte tipo JEN normalizado

- Escala JEN, Mod. E-10 con fuente de alta tensión incorporada.

Equipo para medida de efluentes activos en columnas de intercambio iónico

Este equipo muy útil para la obtención automática de curvas de elución de columnas de resina y estudio de métodos de separación está compuesto de los siguientes elementos:

Detector de centelleo con cristal de INa(Tl) tubo fotomultiplicador y amplificador. El cristal de INa lleva acoplada una espiral de capilar de vidrio pyrex para circulación de los líquidos efluentes. El conjunto está alojado en un blindaje cilíndrico normalizado JEN, mod. II, de 5 cm de espesor de plomo.

Fuente de alta tensión estabilizada Philips, mod. PW-4025/10 regulable de 0 a 3000 voltios.

Escala rápida Philips de 7 décadas de 1 microsegundo de tiempo de resolución, Philips Mod. PW-4231.

Minutería electrónica Philips, Mod. PW-4261, para control automático del tiempo de medida.

Ratímetro lineal Philips Mod. PW-4242 con constantes de tiempo seleccionables a voluntad de 1, 10 y 40 segundos y capacidad de 10^4 impulsos por segundo.

Ratímetro logarítmico Nuclear Chicago Mod. 8030 con una capacidad de 10^7 cuentas por minuto, y 1, 3, 5 décadas seleccionables a voluntad en un amplio intervalo.

Registro gráfico Honeywell, de 1-10 mA de un segundo de respuesta a escala completa, y una velocidad de paso del papel de 6 pulgadas/hora.

Dispositivos de irradiación

Las irradiaciones se han realizado en los tubos neumáticos y verticales del reactor JEN-1, instalado en el Centro Nacional de

Energía Nuclear "Juan Vigón", en la Ciudad Universitaria. El reactor JEN-1 es un reactor de tipo piscina, que utiliza como combustible uranio enriquecido al 20 por ciento y emplea el agua como moderador, refrigerante y blindaje biológico (128). Ambos dispositivos son secos, es decir, están aislados del agua de la piscina, por lo que no es necesario emplear precauciones especiales para asegurar la estanqueidad de las muestras. El flujo neutrónico es aproximadamente de 10^{11} nv en el tubo vertical y 10^{12} nv en los tubos neumáticos a una potencia de operación del reactor de 2 MW, si bien presenta grandes diferencias según la posición como se estudia más adelante, junto con los métodos para controlarlo.

La salida del tubo neumático nº 1, se ha prolongado hasta alcanzar los laboratorios de Radioquímica, terminando en una celda de recepción blindada con plomo de 50 mm de espesor, y equipada con pinzas y dispositivos que permiten la apertura del envase de irradiación o lanzadera en un tiempo máximo de 10 segundos con garantías de seguridad del operador ante la radiación. Como lanzaderas se utilizan envases normalizados de polietileno de forma cilíndrica de 5 cm de diámetro y 25 cm de longitud, provistos de aletas adecuadas para su conducción por el sistema neumático (129).

PARTE EXPERIMENTAL

5. ESTUDIO DEL METODO ANALITICO

Estudiadas en los capítulos precedentes las ventajas e inconvenientes de los diversos procedimientos de análisis por activación de torio, nos decidimos por un método de análisis directo sin tratamiento previo de las muestras irradiadas y medida de la actividad beta del Th-233 con un contador Geiger-Müller.

El empleo de un método directo presenta las ventajas de ausencia de contaminaciones y evitar posibles pérdidas de torio en el tratamiento previo, mientras que la medida de Th-233, en lugar de aislar y medir el Pa-233, presenta las ventajas de un menor tiempo total de análisis, irradiación más corta y más barata y posibilidad de añadir portador inactivo de torio para determinar el rendimiento, si bien en contrapartida exige separaciones radioquímicas eficaces, selectivas y rápidas.

El estudio del método analítico se divide en tres partes principales, disolución de la muestra irradiada, aislamiento y purificación del torio, y comprobación de la eficacia de descontaminación del método elegido, frente a los radionúclidos producidos en la muestra por activación neutrónica y fisión del uranio existente en la misma.

5.1. Irradiación

Las irradiaciones se han realizado en el tubo neumático del reactor JEN-1. Muestras de mineral (100-150 miligramos) pesadas exactamente, o alícuotas de 2 ml de solución en el caso de muestras líquidas.

das, se colocan en envases apropiados de polietileno, y se irradian durante 5 minutos en el tubo neumático a un flujo de 10^{12} n/cm²/seg. Como comparadores se emplean alícuotas de soluciones conteniendo cantidades exactamente conocidas de torio, que se irradian en envases similares junto con las muestras desconocidas (cf. 5.7)

Los estudios previos de sensibilidad mostraron que ésta era muy satisfactoria, con una simple irradiación de 5 minutos en el tubo neumático del reactor JEN-1, operando a una potencia de 2 MW. El límite de detección del torio en estas condiciones es de 0.02 microgramos de torio, una hora después de la irradiación, tiempo máximo para la separación radioquímica.

Los métodos empleados para corregir por las diferencias de flujo neutrónico recibidas por cada muestra durante la irradiación se describen más adelante en un capítulo aparte (cf. Capítulo 7).

5.2. Disolución de las muestras irradiadas

Para el ataque y disolución de las muestras irradiadas se emplea el método de fusión alcalina oxidante en una bomba de Parr (130) Este método presenta sobre los métodos tradicionales de fusión en crisol la ventaja de la rapidez, que es esencial en nuestro caso. Mientras que el ataque en crisol de platino o níquel dura al menos 15 minutos para obtener un ataque completo, en la bomba Parr al efectuarse bajo presión, la duración total del mismo es inferior a un minuto, y el ataque es completo para muestras del tamaño indicado de 100 a 150 miligramos.

El procedimiento seguido es el siguiente: la muestra irradia-

da finalmente pulverizada se mezcla con 10 gramos de peróxido de sodio, a la que se le añaden 2-3 gotas de etilen-glicol como cebador. Se cierra a presión el crisol y se pone el conjunto en el mechero fino dentro de la caja protectora. Al cabo de unos 45-60 segundos, el sonido de un chasquido provocado por la expansión de los gases indica que el ataque ha concluido. Se abre la tapa con pinzas adecuadas y el crisol con su contenido se traslada a un vaso de 250 ml conteniendo 50ml de agua con 20 miligramos de portador de torio inactivo, en el que se lixivia la mezcla fundida.

En estas condiciones precipita el Th y los hidróxidos insolubles, que rápidamente se centrifugan, tirándose el sobrenadante, lavando el precipitado con sosa 1 N, y finalmente, se disuelve el precipitado fácilmente en 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (12,5 M).

Este método presenta grandes ventajas sobre los métodos clásicos de ataque de minerales bien ácidos o alcalinos, que también se han ensayado.

- a) Es mucho más rápido que los restantes métodos
- b) La sílice queda solubilizada en forma de sílicato sódico en el sobrenadante, evitándose los inconvenientes provocados por la insolubilización de la sílice.
- c) Aproximadamente del 85 al 90 % de la actividad global de la muestra queda eliminada en el sobrenadante pudiéndose en el resto del proceso efectuar la manipulación de la misma sin riesgos de irradiación del operador.

5.3. Separación radioquímica del torio

Para el establecimiento de un método de aislamiento y purificación del torio se ha seguido en primer lugar el método clásico de realizar primero el aislamiento del torio, seguido de la purificación correspondiente. En todos los casos se ha tenido muy en cuenta la rapidez del proceso analítico, que es esencial para que el método resulte factible.

5.3.1. Métodos de separación de torio

Del estudio bibliográfico de los métodos de separación de torio realizado se puede concluir que los mejores métodos de aislamiento de torio son los de precipitación, intercambio iónico y extracción por disolventes.

Los métodos de precipitación del torio como oxalato, fluoruro e hidróxido aunque son muy rápidos, son en general muy poco selectivos y muchos elementos coprecipitan o se ocultan en los precipitados en cantidades importantes como indica la bibliografía. En el Capítulo 6 donde se estudia el poder de descontaminación del método para diversos núclidos, se pueden comprobar los factores de descontaminación de la precipitación de fluoruros, hidróxidos y oxalatos para diversos radionúclidos, que en general, son muy bajos.

5.3.1.1 Separación de torio por intercambio iónico

De acuerdo con Danon (40) el torio se retiene fuertemente en medio NO_3H 7 N en una columna de resina aniónica DOWEX-1. Sin embargo, el lantano y las tierras raras no se retienen tan fuertemente de modo que pueden ser fácilmente eluidos con lavados con nítrico mientras que el torio queda fuertemente retenido, eluyéndose fácilmente con ClH 2,4 N (39). Nosotros hemos seguido este procedimiento estudiando mediante trazador radiactivo de Th-234 la retención del torio en columnas de resina aniónica en medio NO_3H 7 N, así como las condiciones de elución de las tierras raras mediante el empleo de trazador de Dy-165 , comprobando que el método no es práctico para nuestros fines. La secuencia del estudio efectuado ha sido la siguiente:

1. Preparación de trazador radiactivo de Th-234
2. Estudios de retención del torio en columnas de resina aniónica, mediante el empleo de trazador de Th-234, para fijar las condiciones operatorias que logren una máxima retención del torio en el menor tiempo posible.
3. Estudios mediante trazador radiactivo de Dy-165, del comportamiento de las tierras raras frente a una columna de resina aniónica, en las condiciones fijadas de retención del torio, estudiándose el volumen de efluentes y el tiempo necesario para lograr una total eliminación de las tierras raras antes de proceder a la elución del torio de la columna de resina.

Como consecuencia de los ensayos se demuestra claramente que el método es poco apropiado para nuestros fines, ya que la elución total de las tierras raras requiere un tiempo considerable, durante el cual se produce una disminución inaceptable de la actividad del Th-233 de 23 minutos de período de semidesintegración. A continuación se detallan los estudios efectuados.

Preparación de trazador de Th-234

Se prepara a partir de soluciones de nitrato de uranilo por el procedimiento siguiente (131):

100 gramos de nitrato de uranilo se disuelven en agua, ligeramente acidulada con nítrico y se le añaden 20 mg de portador de lantano. Se añade 2 ml de ácido F1H conc. y se precipita el F_3La que se deja digerir 5 minutos en agua caliente. Se centrifuga, lava y el precipitado se disuelve en unas gotas de ácido nítrico concentrado y ácido bórico. Se repite la precipitación de F_3La tres veces. Una vez disuelto el último precipitado, se añade NH_4OH concentrado y el precipitado de hidróxidos se centrifuga, lava y se disuelve en 10 ml de NO_3H 7 N.

Esta solución se pasa por una columna de resina aniónica DOWEX-1 100-200 mallas, se lava con 7-8 volúmenes de columna (aprox. 100 ml) de ácido nítrico 7 N para eliminar el lantano y finalmente se eluye el torio con 20-30 ml de ClH 2,4 N.

La pureza radioquímica del Th-234 así obtenido se comprobó por medidas de espectrometría gamma, medidas de desintegración y análisis de la energía de la partícula beta mediante curvas de absorción con filtros de aluminio.

Ensayos de retención de torio en las columnas de resina

Con el fin de acortar el tiempo necesario para la operación en las columnas se decidió ensayar la retención de torio en columnas de diversas alturas, a fin de encontrar la altura de columna y el flujo adecuado que retuviese la mayor cantidad posible de torio en un tiempo mínimo. Para los experimentos se utilizó trazador de Th-234. Se empleó resina aniónica DOWEX-1X8 de 100-200 mallas. Se utilizaron columnas de resina de 10 mm ϕ y de 18, 12, 8 y 4 cm de altura. En todos los casos se utilizó una solución con 20 mg de portador inactivo de torio, al que se le añadió una alícuota con la actividad adecuada del trazador radiactivo de Th-234. Las soluciones se pasaron por las columnas en medio NO_3H 7N, se lavó con varios volúmenes de columna de solución NO_3H 7N y finalmente, se eluyó el Th con ClH 2,4 N según el método normalizado.

Los efluentes de la columna se recogen en fracciones de 2 ml en tubos de plástico cuya actividad gamma se mide en un detector de centelleo con cristal de INa(Tl) de 2 x 2" tipo pozo y una escala rápida modelo JEN.

En todos los casos se obtuvieron curvas de elución similares a las mostradas en la Fig. 3 que demuestran que el torio es completamente retenido en las columnas de mayor altura de resina, (mayores de 12 cm) mientras que en las de menor altura (4 y 8 cm) pasa un tanto por ciento apreciable de torio en los lavados con ácido nítrico perdiéndose rendimiento, dependiendo el tanto por ciento de pérdida del flujo empleado.

En la Tabla 5-I se dan los resultados de la actividad de Th-234 eluida en las distintas fracciones a distintos flujos, de 5 ml/minuto y 10 ml/minuto respectivamente en columnas de 4 cm de altura.

Según se puede observar de los resultados la pérdida de torio es de un 30 por ciento para flujos muy rápidos en los que el proceso total es del orden de 15 minutos de duración aumentando considerablemente el tiempo al pretender aumentar el rendimiento. En el caso de columnas de mayor altura de resina el rendimiento de torio es mayor

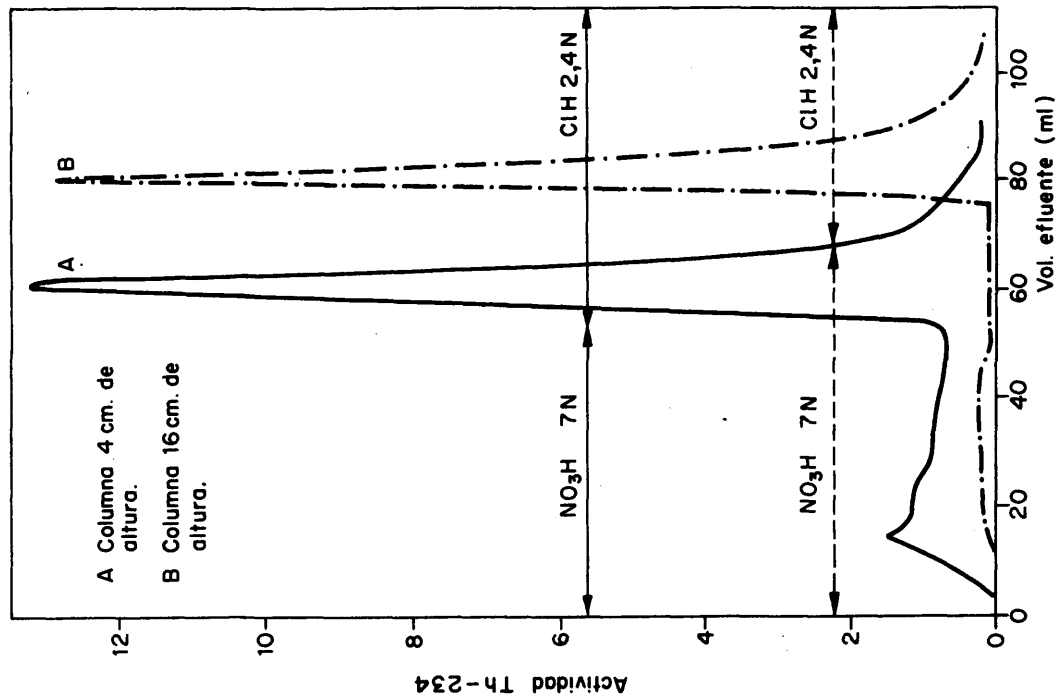


FIG. 3.—ELUCCION DE Th EN COLUMNAS DE RESINA ANIONICA DE DISTINTO TAMAÑO.

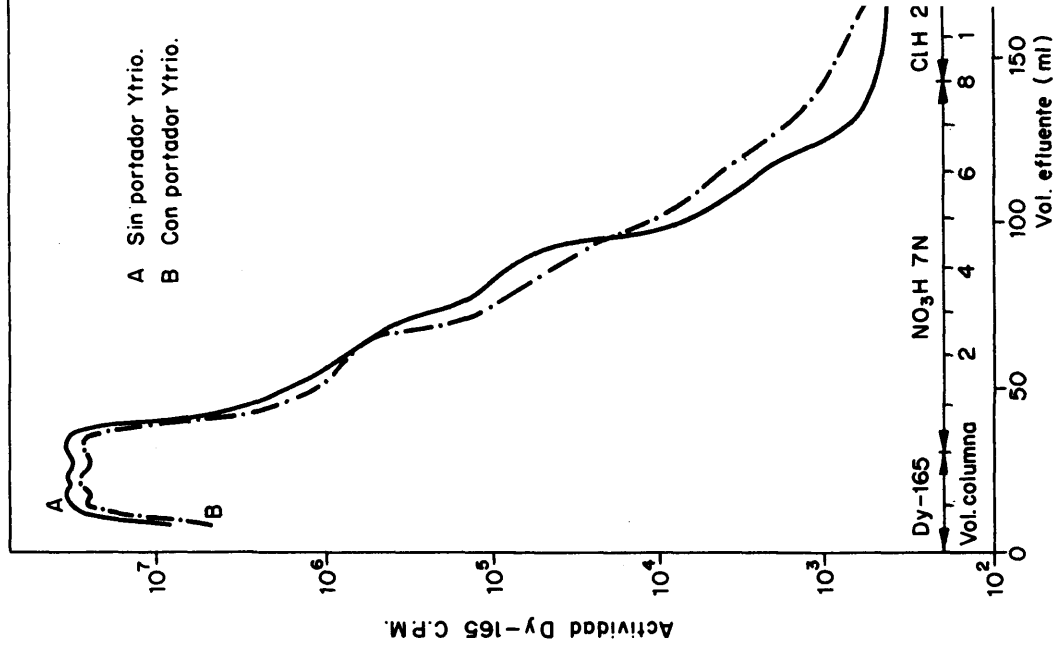


FIG. 4.—RETENCION DE Dy-165 EN COLUMNAS DE RES EN MEDIO NO₃H 7N.

pero los flujos obtenibles por caída libre del líquido a través de la resina son mucho menores aumentando considerablemente el tiempo necesario para la separación del torio, lo cual lo hace poco útil para su empleo en el método de análisis por activación mediante medida del Th-233.

TABLA 5-I

ELUCION DE TORIO EN COLUMNAS DE 4 cm DE ALTURA

Fracción colectada	Tubos	Flujo 10 ml/min.	Flujo 5 ml/min.
Solución de torio	1-5	2,11 %	1,50 %
1 ^{er} lavado NO ₃ H 7 N	5-10	7,71 %	2,59 %
2 ^a " "	11-16	6,28 %	2,17 %
3 ^{er} " "	17-23	5,36 %	4,95 %
4 ^a " "	24-30	5,71 %	4,82 %
		<u>27,17 %</u>	<u>16,03 %</u>
1 ^a Frac. eluido ClH 2,4N	31-36	57,63 %	65,71 %
2 ^a " " "	37-42	12,14 %	13,67 %
3 ^a " " "	43-40	3,06 %	4,54 %
		<u>72,83 %</u>	<u>83,92 %</u>
Tiempo total		15 minutos	30 minutos

Ensayos con trazador de Dy-165

Estudios de retención de Dy en la columna de intercambio iónico.

A fin de comprobar la separación de torio y tierras raras en una columna de resina DOWEX-1, en medio nítrico 7 N se han efectuado una serie de ensayos empleando como trazador Dy-165. Se ha elegido el Dy-165 como representante de las tierras raras por ser un elemento con una sección eficaz de activación elevadísima, lo cual hace que se produzca Dy-165 en cantidades apreciables en las muestras irradiadas aunque su concentración sea del orden de trazas, como se ha comprobado en algunos ensayos previos, con minerales en los que se ha identificado el Dy-165 como uno de los principales contaminantes de los precipitados de Th-233.

El trazador de Dy-165 se ha preparado mediante irradiación de 0.1 miligramos de óxido de disprosio espectrográficamente puro en el tubo neumático del reactor JEN-1 durante 5 minutos. El óxido irradiado se disuelve en ácido nítrico y se afora a 100 ml; de esta solución se toman alícuotas apropiadas para los experimentos que se indican a continuación, en los que se empleó una columna de 10 mm de diámetro con una altura de lecho de resina de 15-16 cm. El volumen muerto de la misma es de aproximadamente 15 ml.

a) Ensayo previo. Retención del disprosio en la columna

A 20 miligramos de portador de torio se le añade 1 ml de solución de trazador de Dy-165 que presenta una actividad grande. Se precipita oxalato de torio, se disuelve y se precipita el hidróxido de torio que se disuelve en NO_3H 7N que se pasan por la columna. Se lava la columna con 4 volúmenes de columna de NO_3H 7 N, recogiendo cada volumen independientemente y finalmente, se lava con 3 volúmenes de ClH 2,4 N que también se recogen independientemente.

Todas las muestras se miden con un detector de centelleo con cristal de INa(Tl) y un analizador multicanal. En todas ellas aparece claramente el Dy-165, incluso en las eluidas con ClH 2,4 N, lo que parece indicar que el lavado con ácido nítrico de la columna ha sido insuficiente.

b) Curva de elución del disprosio en resinas aniónicas en medio nítrico 7N

A fin de estudiar la curva de elución del disprosio en columna de resina aniónica y fijar las condiciones de lavado para eliminarlo totalmente, se realizan los experimentos siguientes:

A 20 mg de portador de torio se añaden una alícuota de solución de trazador radiactivo de Dy-165. La solución en medio nítrico 7 N se pasa por una columna de las características indicadas anteriormente a un flujo de aproximadamente 2 ml/minuto. Se lava con 8 volúmenes de NO_3H 7N y finalmente, se eluye el Th con 3 volúmenes de ClH 2,4 N. Los efluentes se recogen en alícuotas de 2 ml de volumen, cuya actividad se mide en un detector de centelleo de pozo y una escala rápida modelo JEN. Las actividades se corrigen a un tiempo común teniendo en cuenta el período de semidesintegración del disprosio.

A fin de comprobar, la influencia en la curva de elución de la presencia de portadores se hacen los experimentos por duplicado añadiendo en uno de ellos 20 miligramos de portador de itrio (elemento muy parecido al disprosio y mucho más barato y asequible para ser empleado en un método de rutina).

Los resultados obtenidos en la elución vienen indicados en la Figura 4 en la que se puede observar, que aunque el disprosio no es retenido en la columna, se eluye con una cola larguísima necesitando un gran volumen de lavado para ser eliminado completamente. También se puede observar que la adición de un portador de itrio no ejerce efecto apreciable.

En la Tabla 5-II se indican los tantos por mil de disprosio eluido en cada volumen de efluente pasado por la columna, para soluciones sin y con portador de itrio.

TABLA 5-II
ELUCION DE DY-165 EN RESINA ANIONICA

Fracción	Solución	Tubos a que corresponde	% de disprosio-165	
			Sin porta dor itrio	Con porta dor itrio
1 ^{er} volumen 15 ml	Dy	1-7	183,2	181,6
2 ^a volumen 15 ml	Dy	84-14	475,9	481,96
1 ^{er} volumen lavado	NO ₃ H 7 N	15-21	308,8	303,8
2 ^a " "	"	22-28	21,9	22,09
3 ^{er} " "	"	29-35	7,4	8,54
4 ^a " "	"	36-42	1,8	1,26
5 ^a " "	"	43-49	0,9	0,44
6 ^a " "	"	50-56	0,06	0,12
7 ^a " "	"	57-63	0,025	0,051
8 ^a " "	"	64-70	0,009	0,0237
1 ^{er} eluido	ClH 2,4N	71-77	0,005	0,0162
2 ^a eluido	ClH 2,4N	78-84	0,006	0,0109
3 ^{er} eluido	ClH 2,4N	85-91	0,005	—

Como se puede observar en las gráficas de la Fig. 4 la eliminación completa del disprosio en estas condiciones requiere un gran volumen de ácido nítrico de lavado y un tiempo del orden de 70-80 minutos, durante el cual el Th-233 de 23 minutos de período decae considerablemente más del 90 por ciento produciéndose una pérdida en la sensibilidad del método inaceptable a todas luces.

5.3.1.2. Separación de Th por extracción con óxido de mesitilo

Para separar el torio se ha elegido un método de extracción con óxido de mesitilo, que ha sido reconocido como un buen extrayente del torio. Las ventajas que presenta sobre el resto de los agentes de extracción son las siguientes:

- a) Extrae el torio cuantitativamente en cantidades hasta de 100 miligramos, en medio NO_3H 1,2 M y en solución saturada de nitrato de aluminio.
- b) Es un método muy rápido, bastando un tiempo de agitación entre fases de 20 segundos para que se alcance el equilibrio (23) y la separación entre fases es muy rápida y limpia.
- c) Posee elevados factores de descontaminación para muchos elementos (22).

La receta del método es la siguiente (132):

La solución a extraer de torio se hace 1,2 N en ácido nítrico y se satura de nitrato de aluminio ocupando un volumen total de 10-15 ml. Se añaden 20 ml de solución de óxido de mesitilo y se agita durante 20 segundos. Se pasa la fase orgánica a un nuevo embudo de decantación y la fase acuosa se reextrae de nuevo con 10 ml de óxido de mesitilo agitando durante 20 segundos. Ambas fases orgánicas reunidas se agitan tres veces durante 20 segundos cada vez con una solución nítrica 1.2 M saturada de nitrato de aluminio (75 g/litro) descargándose las fases acuosas cada vez. Finalmente, el torio se reextrae agitando la fase orgánica durante 20 segundos con dos porciones de 20 ml de agua destilada.

Se ha comprobado experimentalmente este método de extracción utilizando trazador radiactivo de Th-234 para determinar el rendimiento de extracción del torio y comprobar si es posible eliminar la segunda etapa de extracción y reextracción sin merma del rendimiento del proceso, en aras de la rapidez del mismo. Asimismo se ha estudiado la eficiencia del proceso para eliminar lantano y tierras raras, con vistas a la posible supresión de alguno de los tres lavados de la fase orgánica, si ellos no resultaban necesarios. Los experimentos se han realizado empleando trazador radiactivo de La-140 por su facilidad de preparación y su período de semidesintegración de

40 horas suficientemente largo para efectuar las experiencias y las medidas con comodidad.

Rendimiento de la extracción del torio con óxido de mesitilo.-

Estos ensayos tienen por objeto conocer el rendimiento de la extracción de torio, así como determinar si es posible sin detrimento apreciable del rendimiento, la supresión de la segunda extracción de torio con óxido de mesitilo y de la segunda reextracción con agua del método.

Se han realizado una serie de ensayos, por duplicado, en los que muestras de la misma composición y con la misma cantidad de trazador de Th-234 se extraen con óxido de mesitilo en distintas condiciones. Las fases acuosas reextraídas se aforan a volumen conocido y se toman muestras por triplicado en vidrios de reloj de 40 mm de diámetro, midiéndose su actividad en las mismas condiciones con un contador Geiger Müller, en una escala JEN. Los resultados obtenidos vienen indicados en la Tabla 5-III en la que se muestran las cantidades de agentes de extracción y reextracción utilizados en cada curso, así como los rendimientos de Th-233 obtenidos expresados en tantos por ciento respecto a la cantidad total de trazador añadida. Los resultados parecen concluir que se puede suprimir sin detrimento del rendimiento las segundas extracciones y reextracciones respectivamente.

Ensayo de la extracción con óxido de mesitilo para eliminar lantano con trazador radiactivo de lantano-140.- Se ha realizado un experimento para comprobar el grado de eliminación de lantano obtenido en cada fase de la extracción con óxido de mesitilo, empleando trazador de lantano-140 preparado por irradiación de lantano en el tubo neumático del reactor JEN-1.

A 20 ml de portador de torio inactivo se le añade una alícuota adecuada de la solución de trazador radiactivo de lantano-140, y se lleva a sequedad disolviendo el residuo en 10 ml de solución nitrítrica al 15 por ciento, saturada de nitrato de aluminio. Se extrae 2 veces con 20 ml y 10 ml de óxido de mesitilo respectivamente. Las fases orgánicas reunidas se lavan tres veces con 20 ml de solución saturada de nitrato de aluminio, y finalmente, se reextrae el torio 2 veces con sendas porciones de agua destilada de 20 ml. Todos los

TABLA 5-III

EXTRACCION DE TORIO CON OXIDO DE MESITILO EMPLEANDO TRAZADOR Th-234

Extracción mesitilo 1ª	Extracción mesitilo 2ª	Reextracción con agua		Dilución efectua- da	Refª mue- stra	Actividad C.P.M.F Media	% Th-234 Recuperado	
20 ml	10 ml	20 ml	20 ml	1/50	1-A 1-B 1-C	616 664 640	96,4 103,1 100,1	100,1 %
20 ml	10 ml	20 ml	20 ml	1/50	2-A 2-B 2-C	655 562 594	102,5 87,9 92,9	94,4 %
20 ml	---	20 ml	20 ml	1/50	3-A 3-B 3-C	606 619 648	94,8 96,8 101,4	97,7 %
20 ml	---	20 ml	20 ml	1/50	4-A 4-B 4-C	618 645 659	96,7 100,9 103,1	100,2 %
20 ml	10 ml	20 ml	---	1/25	5-A 5-B 5-C	1168 1169 1260	91,4 91,4 98,6	100,2 %
20 ml	10 ml	20 ml	---	1/25	6-A 6-B 6-C	1011 1124 1181	— 90,8 92,4	91,6 %
20 ml	---	20 ml	---	1/25	7-A 7-B 7-C	1145 1221 1212	89,6 95,5 94,8	93,3 %
20 ml	---	20 ml	---	1/25	8-A 8-B 8-C	1316 1262 1250	102,9 98,7 98,5	100,0 %

líquidos se aforan a volúmenes conocidos, de los que se toman alícuotas de 1 ml para su medida, en un detector de centelleo tipo pozo con una escala rápida modelo JEN. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 5-IV en la que vienen calculados los tantos por ciento de actividad de lantano-140 existentes en cada fase.

Como se puede observar menos del 0,02 por ciento del lantano pasa a la fase acuosa reextraída, posiblemente, menos, ya que la actividad medida en la fase acuosa reextraída es del orden de unas pocas cuentas por encima del fondo y está sujeta a una gran imprecisión. El 83 por ciento de la actividad queda en la fase acuosa original, mientras que un 16 por ciento es extraído en los lavados, lo que hace que más del 99,98 por ciento del lantano quede eliminado en el proceso de extracción con óxido de mesitilo que se revela altamente eficaz para purificar el torio del lantano.

Como consecuencia de estos ensayos se puede deducir que es posible suprimir la segunda etapa de extracción del torio con óxido de mesitilo, así como la segunda reextracción con agua, sin pérdida apreciable del rendimiento de torio. Por el contrario no es posible suprimir ninguno de los tres lavados de la fase orgánica sin afectar el factor de descontaminación del método para el lantano y tierras raras.

5.3.1.3. Rendimiento de la precipitación de oxalatos

Aunque la precipitación de oxalato de torio es muy simple, bastando adición de ácido oxálico en solución neutra o ligeramente ácida, cuando esta precipitación se realiza directamente en la fase acuosa de la reextracción del óxido de mesitilo, se presentan dificultades ya que el precipitado se forma con dificultad precipitando mal y en forma muy fina que se pierde en la contrifugación, obteniéndose

TABLA 5-IV

ELIMINACION DEL LANTANO EN LA EXTRACCION DEL TORIO CON OXIDO DE
MESITILO

Solución ensayada	Ref ^a mue- stra	Dilu- ción	Actividad muostra C.P.M.	Actividad total solución	% de La-140
F. acuosa después de la extracción	E-1	1/25	211025	5.296.650	83.30
	E-2	"	213078		
	E-3	"	211495		
			<u>211866</u>		
F. acuosa 1 ^{er} lavado	L-1-1	1/25	37.046	945.100	14.86
	L-1-2	"	38.487		
	L-1-3	"	37.879		
			<u>37.804</u>		
Fase acuosa 2 ^o lavado	L-2-1	1/25	4.169	103.000	1.62
	L-2-2	"	4.017		
	L-2-3	"	4.174		
			<u>4.120</u>		
Fase acuosa 3 ^{er} lavado	L-3-1	1/25	342	8.475	0.13
	L-3-2	"	335		
	L-3-3	"	339		
			<u>339</u>		
F. orgánica des- pués de la reex- tracción	O-1	1/25	147	3.525	0.055
	O-2	"	134		
	O-3	"	142		
			<u>141</u>		
Fase acuosa reextraída	F-1	1/50	35	1.534	0.025
	F-2	"	42		
	F-3	"	15		
			<u>30.7</u>		

rendimientos muy bajos. Esto se atribuye a que en la fase acuosa hay una pequeña cantidad de óxido de mesitilo en forma de emulsión que impide la formación de un precipitado copioso, quedando éste en forma muy fina. Añadiendo una pequeña cantidad de alcohol etílico, en el que es soluble el óxido de mesitilo, éste se solubiliza desapareciendo la emulsión y la posterior precipitación de oxalatos se hace sin dificultad.

En estos ensayos se trata de determinar la cantidad óptima de alcohol que hay que añadir para que la precipitación del torio sea máxima. Los ensayos se hacen fácilmente con trazador de Th-234.

A alícuotas de las fases acuosas de la reextracción del torio, cuyo contenido en Th-234 se conoce perfectamente, se añaden diversas cantidades de alcohol etílico, se precipita oxalato de torio mediante adición de un exceso de ácido oxálico, y centrifugándose los precipitados, que se disuelven en ácido nítrico concentrado aforándose a 25 ml. De esta solución se toman 3 alícuotas de 1 ml, que se evaporan en vidrios de reloj y se mide su actividad beta.

En la Tabla 5-V vienen indicadas las cantidades de fase acuosa y alcohol etílico tomadas en cada ensayo, así como los tantos por ciento de la actividad de Th-234 recuperada en cada caso.

De los resultados parece deducirse que basta la presencia de alcohol etílico para favorecer la precipitación de oxalato de torio, sin que ejerza influencia la mayor o menor proporción del mismo en el rendimiento de precipitación de oxalatos.

TABLA 5-V

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ALCOHOL EN LA RECUPERACION DE OXALATOS

Ensayo nº	Solución acuosa ml	Alcohol etilico	Relación alcohol/ /agua	Muestra nº	% de Th-234 recuperado %	Media
1	40 ml	10 ml	0,25	1.1 1.2 1.3	87,8 83,4 93,1	88,1 %
2	40 ml	20 ml	0,5	2.1 2.2 2.3	87,6 97,2 91,7	92,2 %
3	40 ml	30 ml	0,75	3.1 3.2 3.3	74,6 67,6 65,5	69,6 %
4	40 ml	40 ml	1,00	4.1 4.2 4.3	84,4 91,4 87,1	87,6 %
5	20 ml	25 ml	1,25	5.1 5.2. 5.3	86,2 93,7 93,9	91,2 %
6	20 ml	30 ml	1,50	6.1 6.2 6.3	93,3 98,4 87,0	92,9 %
7	20 ml	35 ml	1,75	7.1 7.2 7.3	101,2 81,9 89,5	90,9 %
8	20 ml	40 ml	2,00	8.1 8.2 8.3	85,7 86,8 88,1	86,9 %

5.4. Eliminación de impurezas contaminantes

5.4.1. Determinación de los principales contaminantes

Dado que un método selectivo y rápido de purificación de torio es difícil de aplicar directamente, por la gran cantidad de impurezas activas existentes en la solución, se decide aplicar un método de eliminación de impurezas previo a la extracción del torio con óxido de mesitilo y a la precipitación final de oxalatos.

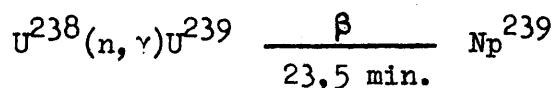
Para elegir el método más conveniente y general, se ha realizado un estudio teórico previo, determinándose los contaminantes radiactivos que tienen más probabilidad de contaminar los precipitados finales de torio.

Este estudio se ha realizado teniendo en cuenta:

- a) concentración media de los elementos en minerales típicos a analizar.
- b) características nucleares de los mismos y de los isótopos producidos en la activación neutrónica.
- c) comportamiento químico de los mismos y posibilidad de ser eliminados en las distintas etapas del método.
- d) elementos no eliminados totalmente en la extracción con óxido de mesitilo.

Los detalles del estudio teórico y los cálculos efectuados pueden verse más adelante en el capítulo sexto. Resumiremos aquí diciendo que como contaminantes más probables se encuentran el Np-239 y el Zr-97, lo cual es lógico, ya que ambos elementos poseen un comportamiento químico similar al torio, y que en las muestras a analizar existe abundante uranio, siendo el Np-239 un producto de activación

del U-238 según la siguiente cadena de reacciones nucleares:



reacción que tiene lugar con una elevada sección eficaz de activación de 2,74 barns (96).

En cuanto al Zr-97 se produce en la fisión del U-235 con neutrones térmicos con un rendimiento de fisión del 5,9 por ciento, uno de los productos de fisión de rendimiento más elevado (132).

Las previsiones teóricas han sido confirmadas totalmente por el experimento que se indica a continuación, en el cual se ha aplicado un método analítico básico a muestras líquidas procedentes de la lixiviación sulfúrica de minerales.

Una alícuota de una solución sulfúrica de ataque de un mineral patrón se irradia en el tubo neumático, se añaden 20 mg de portador inactivo de torio y 10 mg de lantano. Se precipitan los fluoruros de La y Th que una vez lavados se disuelven en frío en 20 ml de NO_3H 1,2 N saturada de nitrato de aluminio. Se realiza la extracción con óxido de mesitilo de la forma habitual. En la solución acuosa reextraída se precipitan el oxalato de torio en solución homogénea con un poco de alcohol.

Los precipitados de oxalatos así obtenidos con este simple método de separación muestran una gran actividad beta y gamma. La espectrometría gamma de los mismos (Fig. nº 5) revela los fotopicos correspondientes al Np-239, así como al Zr-97-Nb-95 en equilibrio, confirmados por las medidas de desintegración de los fotopicos de 0.66 y 0.75 MeV. Estas medidas se efectuaron durante más de 30 horas de modo continuo utilizando el analizador multicanal como multi-escala, en la región de energías 0.60-0.85 MeV, obteniéndose un período de 16.6 horas muy concordante con el del Zr-97 de 17 horas dado por la bibliografía.

A la vista de la confirmación experimental de los resultados del estudio teórico, se han estudiado y comparado los posibles métodos de eliminación de estas impurezas y similares para elegir el más

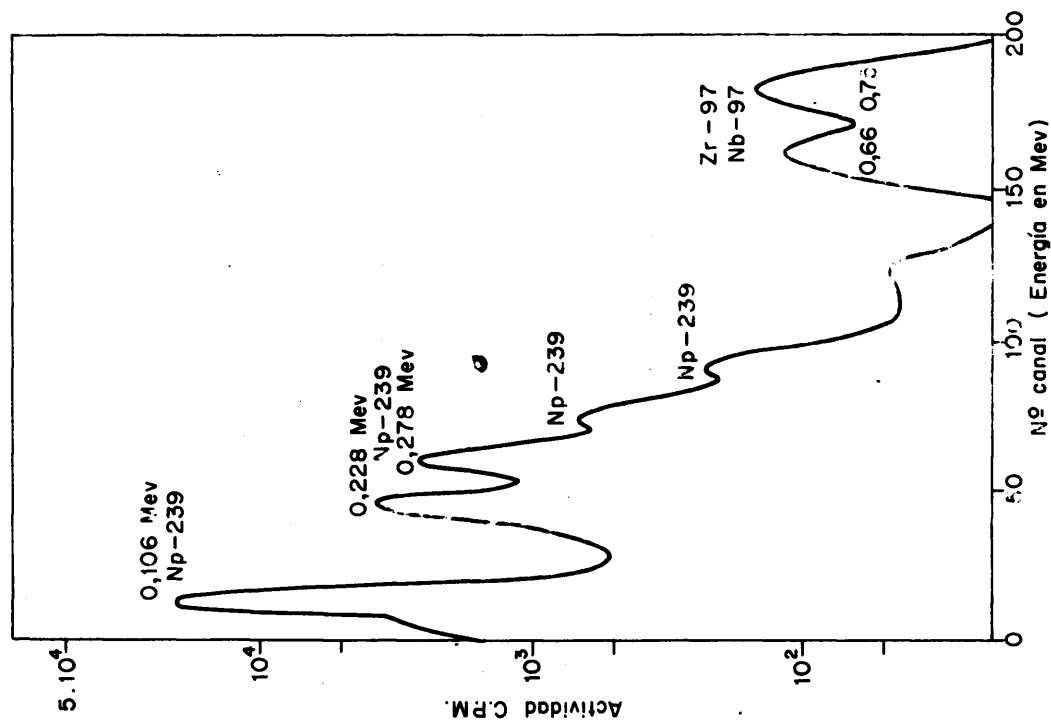


FIG. 5.—ESPECTRO DE ENERGÍA GAMMA DE LOS PRECIPITADOS FINALES EMPLEANDO LA EXTRACCIÓN CON ÓXIDO DE MESITILO.

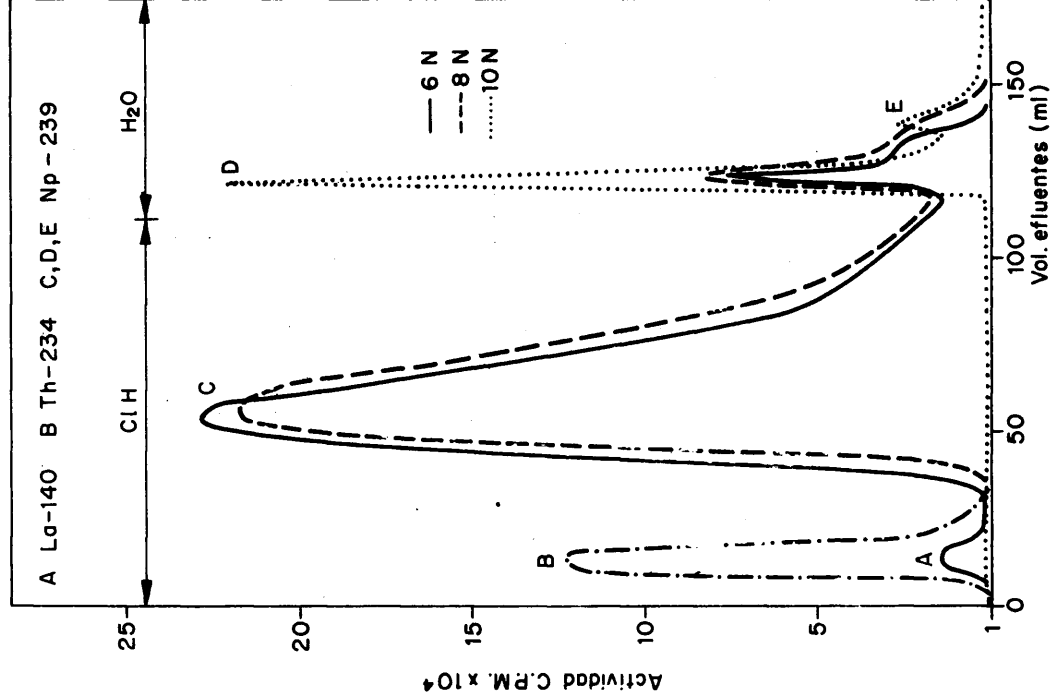


FIG. 6.—ELUCCION DE NEPTUNIO EN COLUMNAS DE RESINA A EN MEDIOS ClH DE DISTINTA ACIDEZ.

- 50 -

adecuado y de aplicación más general, y al mismo tiempo fijar las condiciones experimentales de aplicación del método elegido.

5.4.2. Estudios de eliminación de neptunio

Dado que el Np-239 es uno de los principales contaminantes de los precipitados finales del torio se han realizado una serie de estudios con trazador radiactivo de neptunio para elegir el método de eliminación más eficaz y rápido y de aplicación más general.

Los procedimientos ensayados han sido los siguientes:

- a) Métodos de precipitación
- b) Métodos de extracción por disolventes
- c) Métodos de intercambio iónico

La química analítica del neptunio es bastante complicada, debido a sus numerosos estados de valencia (III, IV, V, VI), la inestabilidad de sus soluciones en medios acuosos incluso ácidos, la falta de cuanttitividad en los procesos de oxidación-reducción y el intercambio isotópico entre estados de distinta valencia.

5.4.2.1. Métodos de precipitación

Dadas las cantidades imponderables existentes de Np en las soluciones, los métodos de precipitación, son en realidad métodos de coprecipitación. Desde los primeros estudios con el neptunio se conoce el hecho de que el Np(IV) cooprecipita cuantitativamente con el fluoruro de La mientras que en forma de Np(VI) queda cuantitativamente en solución. Este método es base para la separación de Np y productos de fisión por ciclos alternativos de oxidaciones reducciones con precipitaciones intermedias de fluoruro de lantano.

Se ha realizado un experimento para comprobar la coprecipitación de neptunio con el oxalato y fluoruro de torio en las etapas del método, empleando trazador de Np-239, obtenido por irradiación de nitrato de uranilo y separación de neptunio por coprecipitación con F_3La según el método empleado en el ORNL (133).

A alícuotas de la solución de trazador de Np-239, se añaden 20 mg de portador inactivo de torio y se realizan las operaciones que se indican en la Tabla IV. Los precipitados de oxalatos y fluoruros de torio resultantes se disuelven y aforan a volumen conocido, de los que se miden alícuotas en un detector de centelleo de pozo. Los resultados obtenidos se expresan en tantos por ciento de neptunio colectado en los respectivos precipitados y se indican en la Tabla 5-VI.

También se han realizado experimentos paralelos en análogas condiciones al indicado, añadiendo portador de uranio como posible portador de retención del neptunio, así como realizando la oxidación con otros agentes oxidantes, como bromatos, obteniéndose resultados análogos.

Como resultado de estos experimentos se puede concluir que la oxidación con MnO_4K_2 del Np(IV) a Np(VI) parece eficaz para reducir la coprecipitación del neptunio de los precipitados de oxalatos y fluoruros sin eliminarla totalmente. El efecto de hervir el precipitado de oxalatos pudiera interpretarse como una reducción parcial del Np(VI) a Np(IV) en esas condiciones. En cambio no ejerce influencia apreciable el tiempo de digestión del precipitado.

5.4.2.2. Eliminación de neptunio. Métodos de extracción

Como los métodos de extracción son muy rápidos se estudian una serie de disolventes que son capaces de extraer muchas impurezas.

TABLA 5-VI

COPRECIPITACION DEL Np EN LA PRECIPITACION DE OXALATOS Y FLUORUROS DE TORIO

Operaciones químicas	% de Np-239 Oxalatos	precipitado Fluoruros
No oxidar	100	47,55
Precipitar	99,5	46,51
Lavar 2 veces con H ₂ O	99,8	49,35
	<u>99,8</u>	<u>47,80</u>
Oxidar con MnO ₄ K ₂	20,0	3,94
Hervir 1 minuto. Precipitar	20,6	3,03
Lavar 2 veces con H ₂ O	21,2	4,30
	<u>20,6</u>	<u>3,76</u>
Oxidar con MnO ₄ K ₂	5,16	3,31
No hervir	5,44	4,75
Digerir 2 minutos. Precipitar	4,76	3,52
Lavar dos veces con H ₂ O	<u>5,12</u>	<u>3,86</u>
Oxidar con MnO ₄ K ₂	5,49	3,4
No hervir	5,37	4,4
Digerir 5 minutos. Precipitar	5,41	4,1
Lavar dos veces con H ₂ O	<u>5,42</u>	<u>4,0</u>

a) Extracción con éter etílico.— El éter etílico es un extrayente de gran capacidad, que se emplea para extraer el uranio y numerosas impurezas. Se ha ensayado para comprobar si era posible la extracción del Np(VI).

Las condiciones de extracción han sido las siguientes: A una alícuota de trazador de neptunio de actividad adecuada se añaden 20 mg de portador de torio. Se oxida con MnO_4K_2 , destruyéndose el exceso de permanganato con ClH diluido y se lleva a sequedad. El residuo se disuelve en NO_3H 8N y se satura de nitrato de aluminio como agente salino. Se extrae con fracciones de 20 ml de éter. Se mide directamente la actividad total de las fases acuosas y etéreas, manteniendo siempre el mismo volumen con un detector de centelleo. En una segunda serie de experimentos se añade después de cada extracción 0.250 ml de NO_3H conc. y se satura de nitrato de aluminio antes de la extracción siguiente para comprobar el efecto de la acidez y del agente salino. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla V-VII donde se puede concluir claramente que el éter etílico extrae parcialmente el Np y, que la primera extracción es mucho más efectiva que las restantes. Sin embargo, el procedimiento no es adecuado para la eliminación del Np que permanece muy abundante en la fase acuosa después de la extracción.

TABLA 5-VII
EXTRACCION DEL NEPTUNIO CON ETER ETILICO

Fase ensayada	1ª Serie manteniendo condiciones		2ª Serie Reponiendo acidez y agente salino	
	Actividad C.P.M.	% de Np	Actividad C.P.M.	% de Np
1ª Extracción éter	182.640	45.70	135.868	36.34
2ª Extracción éter	19.636	4.91	21.357	5.71
3ª Extracción éter	13.452	3.37	7.563	2.02
4ª Extracción éter	17.475	4.37	8.166	2.18
Fase acuosa después de las extracciones	166.473	41.65	200.900	53.74
TOTAL	399.676		373.854	

b) Extracción de neptunio con óxido de mesitilo.— Se han realizado dos ensayos de la extracción del neptunio con óxido de mesitilo en las condiciones de extracción normalizadas para el torio (132). En la primera serie se utilizó trazador de neptunio con portador de Th (20 mg y se oxidó con MnO_4K_2 llevando a sequedad). En una segunda serie se realizó previamente la extracción con éter indicada anteriormente. Los resultados se indican en la Tabla VI. Las actividades se midieron análogamente al caso del éter.

TABLA 5-VIII
EXTRACCION DEL Np CON OXIDO DE MESITILO

Fase ensayada	1ª Serie		2ª Serie	
	Actividad C.P.M.	% de Np	Actividad C.P.M.	% de Np
Fase acuosa después de la extracción	355.075	93.43	172.182	86,38
1 ^{er} lavado óxido mesitilo.	18.341	4.82	23.018	11.55
2º lavado óxido mesitilo.	1.765	0.46	1.477	0.74
3 ^{er} lavado óxido mesitilo.	326	0.09	103	0.05
1ª Reextracción H_2O	1.722	0.45	979	0.49
2ª Reextracción H_2O	1.475	0.39	838	0.42
Fase orgánica reextraída .	1.332	0.35	745	0.37
TOTAL	380.036		199.342	

Como se puede observar la extracción con óxido de mesitilo es eficaz para eliminar el neptunio ya que se elimina aproximadamente un 99 %

Sin embargo, dada la abundante actividad de Np que se forma en la irradiación, no es suficiente con una sola extracción dado que el factor de descontaminación es únicamente de 10^2 , por lo que se necesitarían al menos, 3 extracciones para obtener una descontaminación eficaz, lo cual consumiría un tiempo excesivo.

5.4.2.3. Retención del neptunio por intercambio iónico

El neptunio en sus diversos estados de valencia forma complejos aniónicos en medio ClH que se absorben fácilmente en resinas aniónicas tipo DOWEX-1. Según la bibliografía el Np-IV se absorbe fácilmente en DOWEX-1 a concentraciones de ClH 6 M o superiores, mientras que el Np (V) y (VI) es absorbido a concentraciones superiores a 4 M en ClH (5, 36).

Dado que el torio no es absorbido por la resina aniónica a ninguna concentración de ClH, en principio una columna de resina de este tipo parece un medio apropiado y rápido para separar Th y neptunio con un alto grado de descontaminación, mediante un simple paso a través de la columna reteniéndose el Np en la resina y recogiendo el Th en el efluente.

Se han efectuado una serie de ensayos de este tipo con una columna de resina DOWEX-1-X8 de 100-200 mallas, cuyas dimensiones son de 10 mm ϕ y 15 cm de altura de resina. Las soluciones a ensayar se pasan a través de la columna a un flujo aproximado de 2 ml/minuto y se recogen en fracciones de 2 ml en tubos de polietileno, midiendo la actividad de los efluentes en el pozo de un detector de centelleo con cristal de INa(Tl) de 2 x 2" y una escala rápida modelo JEN.

Los ensayos se han realizado en medios de acidez ClH, 6N, 8N y 10N, respectivamente, a los que se han añadido alícuotas apropiadas de la solución de trazador de Np-239. Los resultados de los experimentos vienen indicados en la Fig. 6, en la que se han representado las curvas de elución en medio 6N, 8N y 12N en ClH respectivamente, de las actividades en función de los ml de efluente. En todos los casos la elución final del Np retenido en la columna se ha realizado con agua destilada.

Análogamente se ha comprobado mediante trazador de Th-234, que en las condiciones del experimento el torio pasa por la columna a cualquier concentración de ClH y se recoge cuantitativamente en los 30 primeros mililitros de efluente, como se puede observar en la línea de trazo descontinuo de la Fig. 6 en la que viene representada la curva de elución de torio, obtenida mediante trazador de Th-234 (Curva B).

Como se desconoce el estado de valencia del neptunio en la solución de trazador que pudiera influir en la retención del mismo en la columna, se han realizado experimentos paralelos, oxidando y reduciendo la solución con bromato sódico e hidroxilamina previamente a su paso por la columna de resina. Las curvas de elución obtenidas en ambos casos son completamente similares a las obtenidas con la solución sin tratar, lo que rechaza cualquier posible influencia del estado de valencia en la retención, si bien es posible que tenga influencia en su elución posterior con otros agentes y medios de distinta acidez.

De la serie de experimentos efectuados se puede concluir que en medio ClH 6 y 8 N el neptunio es retenido ligeramente en la columna, pero es desplazado rápidamente y empieza a salir a los 40 ml de efluentes casi inmediatamente después que el torio, con gran riesgo de contaminar el Th que ha eluido inmediatamente antes (Fig. 6).

En cambio en medio ClH 10N, el Np, cualquiera que sea su estado de valencia, queda retenido fuertemente en la columna, no saliendo en los 120 ml de efluentes lo que proporciona un gran margen de seguridad para su separación del torio que como sabemos aparece en los primeros 30 mililitros de efluentes.

Los pequeños picos (A) que se observan en los primeros mililitros de efluentes de los ensayos en medio ClH 6 N y 8 N respectivamente, no son debidos a Np-239 no fijado, sino a pequeñas cantidades de La-Ba-140 que contaminan el trazador de neptunio obtenido por nosotros, y que no son retenidas por la columna, según se ha comprobado por espectrometría gamma.

En todos los casos el neptunio es fácilmente eluido de la columna, lavando con agua destilada apareciendo inmediatamente un pico

de elevada actividad. En la elución con agua del Np retenido en medio ClH 10 N, aparecen 2 picos, cuya actividad corresponde en ambos a Np-239 comprobado por espectrometría gamma y que se supone serán debidos a los distintos estados de valencia del neptunio, aunque el detalle carece de transcendencia respecto a la retención del mismo en medio ClH 10 N, que es lo que realmente interesa.

Finalmente, para comprobar si la posible influencia de macrocantidades de impurezas, como las existentes en las muestras a analizar ejercen influencia sobre la retención del neptunio en la columna en medio ClH 10 N se han realizado una serie de ensayos para comprobarlo. En dichos ensayos se ha añadido trazador de neptunio a 5 ml de la solución de ataque sulfúrico del mineral patrón OIEA-1 junto con 20 mg de portador de Th. Un ensayo en el que después de ajustar la acidez a medio ClH 10 N, se pasa la solución por la columna, recogiendo los efluentes y midiéndose su actividad en la forma habitual en un detector de centelleo de gammas, y un experimento análogo precipitando fluoruros, previamente al paso de la solución por la columna han dado curvas de elución completamente análogas a las indicadas en la Fig. 6, lo que demuestra que no existen interferencias a causa de la existencia de iones F^- y otros iones en la solución y que el Np queda fuertemente retenido en la columna de resina aniónica DOWEX-1 en medio ClH 10 N, en presencia de gran número de impurezas.

5.4.3. Estudios de eliminación de circonio

El circonio es uno de los principales contaminantes de los precipitados finales de torio, que aparecen contaminados con Zr-97 Nb-97 en equilibrio radiactivo según se demostró anteriormente (cf. 5.4.1.)

Los estudios realizados se han orientado en el sentido de lograr un método de eliminación de circonio, previo a la purificación del torio por extracción con óxido de mesitilo. Dado que según la bibliografía (37) el circonio es retenido en columnas de resina aniónica en medio ClH de acidez elevada parece lógico aprovechar el proceso de eliminación de neptunio para eliminar simultáneamente el circonio. Sin embargo, los ensayos realizados demuestran que el circonio no es retenido completamente en las condiciones empleadas para

eliminar el neptunio. Por ello, mediante el empleo de trazador de circonio se ha estudiado el comportamiento del circonio frente a resinas de intercambio aniónico en medios de acidez clorhídrica elevada. Sin embargo, dado que la preparación de un trazador de circonio presenta problemas debidos por una parte a la dificultad de la presencia inevitable del hafnio, y por otra a la existencia de isótopos del niobio, como productos de desintegración de los isótopos del circonio, ello nos ha inducido a dedicar un apartado al estudio del método de la preparación del trazador de circonio. Asimismo, la imposibilidad de obtener un isótopo del circonio puro nos ha obligado a emplear en los ensayos efectuados la técnica de la espectrometría gamma para el estudio de las curvas de elución correspondientes o identificar el isótopo o isótopos responsables de cada pico de actividad eluido.

A continuación se describen los estudios efectuados en este aspecto cuya secuencia es la siguiente:

- 1º.- Demostración de la falta de retención total del circonio en columnas de resina aniónica en medio ClH 10 N.
- 2º.- Preparación de trazador radiactivo de circonio y estudio de los problemas nucleares que surgen en las mismas.
- 3º.- Estudio del comportamiento del circonio en columnas de resina aniónica y fijación de las condiciones para la retención total del mismo.

5.4.3.1. Descontaminación del circonio

Según la bibliografía el circonio debe ser retenido en columnas de resina aniónica DOWEX-1 en medio ClH de acidez elevada, aunque ligeramente ya que los coeficientes de reparto no son excesivamente elevados. Por consiguiente, el paso de la solución a acidez ClH 10 N por una columna de resina DOWEX-1, empleado para eliminar el neptunio, debe ser también adecuado para retener el circonio. Sin embargo, un ensayo del método de separación aplicado sobre solución sulfúrica de ataque del mineral patrón OIEA-1 irradiada, que consta de las siguientes etapas, demostró falta de descontaminación para el Zr-Nb. Las etapas empleadas fueron:

- 1º.- adición de 20 mg de portador inactivo de torio, y precipitación de fluoruros que se disuelven en ClH 10 N (10 ml)
- 2º.- Paso de la solución en medio ClH 10 N sobre una columna de resina DOWEX-1 y lavado con 10 ml de ClH 10 N. Se recogen juntos todos los efluentes.
- 3º.- Se precipitan fluoruros, que se lavan, se disuelven en solución nítrica saturada de nitrato de aluminio.
- 4º.- Se extrae el torio con óxido de mositilo y se lava 3 veces con solución saturada de nitrato de aluminio, reextrayéndose el torio con agua.
- 5º.- Se precipita el oxalato de torio en la solución acuosa que se filtra, y se monta para la medida de la actividad.

La actividad beta del precipitado final se mide con un contador Geiger Müller de ventana siguiéndose la curva de desintegración. Esta muestra un componente de vida corta (período de 23 minutos), el Th-233, junto con un componente de 15-20 horas de período, que identificado por espectrometría gamma resulta ser el Zr-97 y Nb-95 en equilibrio, como se puede ver en la Fig. 7 en la que se representa su espectro gamma y se identifican claramente los fotopicos de 0.66 y 0.75 MeV.

Como es de esperar, el Np-239 ha sido completamente eliminado, pero los precipitados finales del método de separación y purificación de torio aparecen contaminados con una ligera actividad de circonio-niobio-97 en equilibrio, que perturba las medidas de actividad del torio-233 y que si bien pueden ser corregidas fácilmente por sustracción de actividades dada la diferencia de períodos de ambos núclidos, eleva el límite de sensibilidad del método de forma inaceptable.

Es decir, el circonio no ha sido retenido completamente en la columna de resina, como debiera según la bibliografía. Para excla

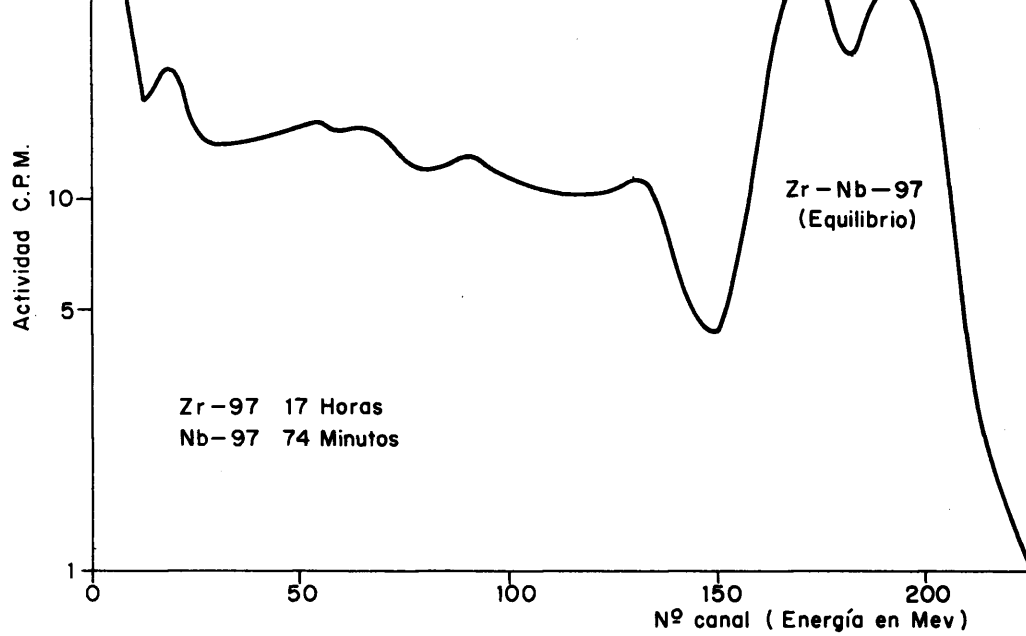


FIG. 7.- ESPECTRO DE ENERGIA GAMMA DE LOS PRECIPITADOS FINALES, EMPLEANDO COLUMNA DE RESINA ANIONICA EN MEDIO Cl H 10N.

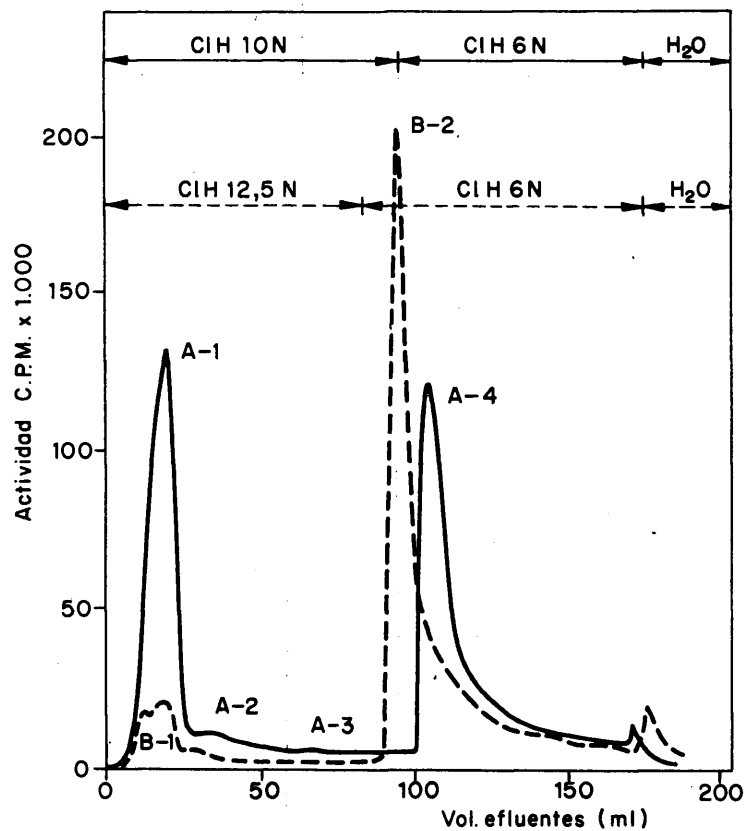
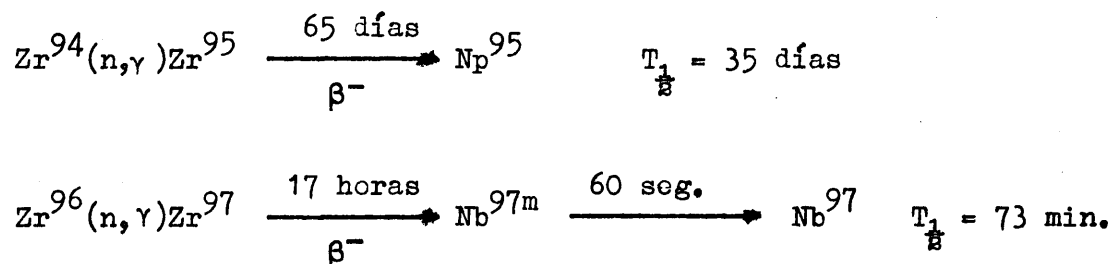


FIG. 8.- RETENCION DEL CIRCONIO EN RESINAS ANIONICAS EN MEDIOS Cl H 10 Y 12,5 N.

recer esta anomalía se estudia el proceso de retención de circonio en columnas de resina DOWEX en medios clorhídricos de acidez elevada empleando trazador de circonio.

5.4.3.2. Preparación de trazador radiactivo de circonio

En la irradiación con neutrones del circonio natural se producen los isótopos radiactivos que vienen dados por la siguiente secuencia de reacciones: (96)



El Zr^{97} entra rápidamente en equilibrio con sus hijos, al cabo de algunas horas el equilibrio es completo, utilizándose para la medida del mismo las energías gamma de 0.66 y 0.75 MeV de sus hijos en equilibrio.

La actividad relativa de Zr^{97} y Zr^{95} depende de la duración de la irradiación y del tiempo de desintegración. Con tipos de irradiación pequeños del orden de 5-10 minutos y tiempos de desintegración del orden de horas, la actividad obtenida es prácticamente debida al Zr^{97} y a sus hijos.

Sin embargo, en la preparación de trazador de circonio se plantea el problema de la contaminación con los isótopos de hafnio. En efecto, es muy difícil obtener circonio libre de trazas de hafnio y, dado que la sección eficaz de activación de los isótopos estables del hafnio es muy elevada, aparecen actividades debidas a los isótopos del hafnio aunque éste se encuentre en concentraciones muy bajas.

En la Tabla 5-IX se indican los datos nucleares más importantes de los isótopos del circonio y hafnio producidos en la irradiación con neutrones (98).

TABLA 5-IX
CARACTERISTICAS NUCLEARES DE LOS ISOTOPOS MÁS IMPORTANTES DE Zr Y Hf

REACCION NUCLEAR	Sección eficaz de activación por gramo	Act. sat. Flujo 10^{12} dpm/ugr	DesIntegración	Período T 1/2	Energía gamma en MeV
$Zr^{94}(n, \gamma)Zr^{95}$	$8,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$	$5,2 \times 10^3$	β^- ↓ Nb-95	65 d. 35 d.	0.72 (98 %) 0.75 0.77 (100 %)
$Zr^{96}(n, \gamma)Zr^{97}$	$9.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$	$6,0 \times 10^2$	β^- ↓ Nb-97m ↓ Nb-97	17 h. 60 seg. 73 min.	Débil 0.75 (98 %) 0.66 (100 %)
$Hf^{179}(n, \gamma)Hf^{180m}$	$3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$	$1,8 \times 10^6$	Hf-180m	5,5 h.	0.21 (78 %) 0.33 0.44 0.50 y otras
$Hf^{180}(n, \gamma)Hf^{181}$	$1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$	$7,2 \times 10^5$	Hf-181	45 d.	0.13 (50 %) 0.34 0.48 (83 %) y otras

De los datos de la Tabla 5-IX se deduce que la actividad obtenida de los isótopos de hafnio es varios órdenes de magnitud más elevada que la del circonio. En consecuencia, la existencia de isótopos de hafnio en el trazador de circonio es inevitable a menos de recurrir a técnicas de separación delicadas y largas. Dicha existencia de hafnio complica ligeramente los ensayos con trazador de circonio, obligando a recurrir a la espectrometría gamma para identificar la naturaleza de la actividad en los experimentos.

El trazador de circonio se obtuvo irradiando oxiclورو de circonio químicamente puro (grado analítico) en el tubo neumático del reactor JEN-1 durante 5 minutos a una potencia de operación de 2 MW y dejando un período de desintegración antes de su empleo de 20 horas para permitir la total desintegración del Cl-38 de 37 minutos de período y permitir que el Zr-97 entrara en equilibrio con sus hijos.

La duración de la irradiación y el tiempo de desintegración se calcularon para permitir una mínima actividad de Zr-95 y de Hf-180m y Hf-181 después de realizar una serie de cálculos teóricos.

5.4.3.2. Retención del circonio en columnas de resina aniónica

A alícuotas de la solución de trazador de circonio se añaden 20 mg de torio inactivo y se pasan por la columna de resina en medio ClH 10 y $12,5 \text{ N}$ respectivamente, a un flujo de 2 ml/minuto.

Se lavan las columnas con 100 ml de ClH 10 y 12 N respectivamente, y posteriormente con 80 ml de ClH 6 N y finalmente con agua. Los efluentes se recogen en fracciones de 2 ml midiéndose su actividad gamma total con un detector de centelleo con cristal de INa tipo pozo.

Las curvas de elución obtenidas vienen representadas en la Fig. 8 donde se indican las fracciones más interesantes de las curvas de elución donde se han tomado muestras para la identificación de los

componentes de la actividad por espectrometría gamma con un detector de centelleo y un analizador multicanal.

Algunos de los espectros obtenidos vienen indicados a título de ejemplo en las Figs. 9 y 10. La existencia de Hf-180m y Hf-181 complica la forma de los espectros; no obstante, se pueden identificar claramente el Zr-97 en las muestras en que existe este radionúclido, mediante los fotopicos de 0.75 MeV de su hijo Nb-97^m de 60 segundos de período en equilibrio con él, y de 0.66 MeV del Nb-97 de 73 minutos de período, del que incluso se puede apreciar su crecimiento hasta alcanzar el equilibrio, en muestras medidas inmediatamente después de la elución, como se puede seguir en las Figs. 9 y 10 respectivamente.

En la Tabla 5-X se indican los radionúclidos identificados en cada muestra, en los dos experimentos de retención de Zr en columna de resina aniónica en medio ClH 10 y 12,5 N respectivamente.

La composición de las muestras A-4 y B-2 que son los picos de actividad eluidos con ClH 6 N en ambos experimentos es análoga, si bien varía la proporción de hafnio y circonio.

Las conclusiones que se pueden sacar de estos ensayos son las siguientes:

- a) En medio ClH 10 N el hafnio no se retiene totalmente en la columna de resina, saliendo parcialmente en los efluentes, mientras que el circonio se retiene totalmente pero empieza a salir lentamente en escasa proporción al seguir lavando con ClH 10 N (muestras A-2 y A-3). El circonio empieza a salir con los primeros volúmenes de lavado.
- b) En cambio, en medio ClH 12 N se retienen fuertemente el ci conio y el hafnio que no aparecen en los efluentes ni al pa so de la solución que lo contiene, ni los lavados posteriores con ácido de la misma normalidad. El pico de escasa actividad que se observa en los efluentes es debido únicamente a sodio-24 según demuestra la espectrometría gamma (mues tra B-1).

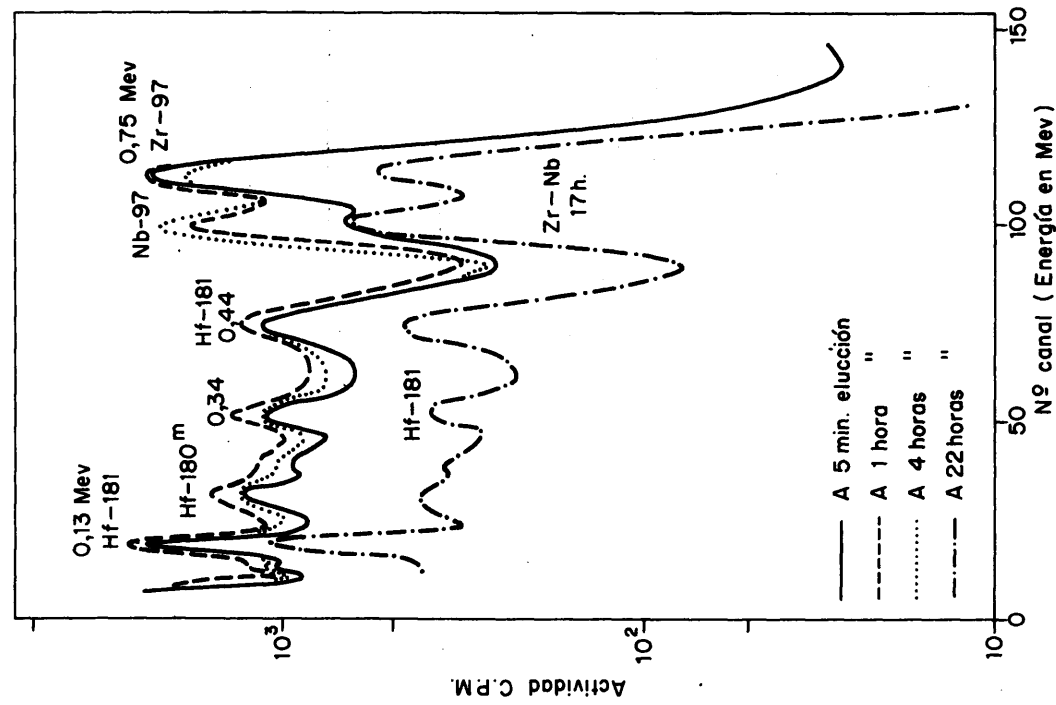


FIG. 9.—ESPECTRO DE ENERGIA GAMMA DEL ELUIDO DE LA COLUMNA EN CI H 10N. MUESTRA A-3.

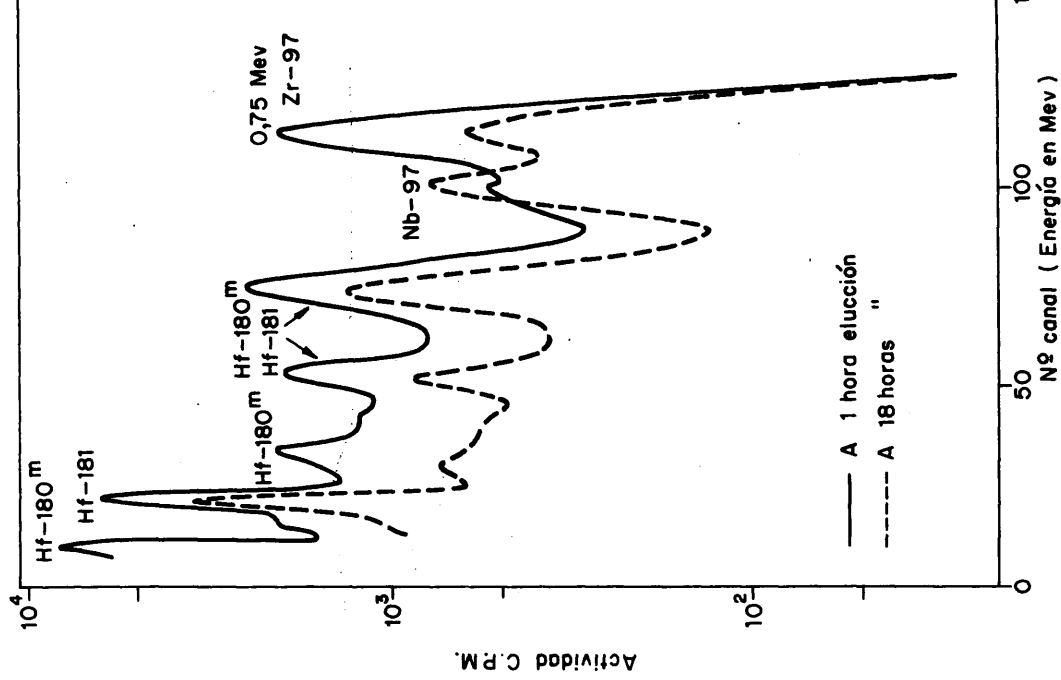


FIG. 10.—ESPECTRO DE ENERGIA GAMMA DEL ELUIDO DE LA COLUMNA EN CI H 6N. MUESTRA B-2.

TABLA 5-X

RADIONUCLIDOS IDENTIFICADOS EN LOS EFLUENTES DE LA RESINA ANIONICA
DOWEX-1

Experimento A. Retención Zr en medio ClH 10 N						
Mue- stra	Contenido	Elemento identificado				
		Núclido	T $\frac{1}{2}$	Energías identificadas		
A-1	Pico de ClH 10 N	Hf-181	45 d.	0.13	0.34	0.48
		Hf-180m	5,5 h.	0.21	0.33	0.44
		Na-24	15 h.	1.36		
A-2	Cola pico ClH 10 N	Hf-181	45 d.	0.13	0.34	0.48
		Hf-180m	5,5 h.	0.21	0.33	0.44
		Na-24	15 h.	1.36		
		Nb-97m	60 seg.	0.75	} Zr-97 17 horas	
		Nb-97	73 min.	0.66		
A-3	Lavado con ClH 10 N	Hf-181	75 días	0.13	0.34	0.48
		Hf-180m	5,5 h.	0.21	0.33	0.44
		Nb-97m	60 seg.	0.75	} Zr-97 17 horas	
		Nb-97	73 min.	0.66		
A-4	Eluído con ClH 6 N	Hf-181	45 d.	0.13	0.34	0.48
		Hf-180m	5,5 h.	0.21	0.33	0.44
B-2	" " " " "	Nb-97m	60 seg.	0.75	} Zr-97	
		Nb-97	73 min.	0.66		
B-1	Pico en ClH 12,5 N	Na-24	15 h.	1.36 MeV		

- c) Tanto el circonio como el hafnio se eluyen fácilmente en medio ClH 6N apareciendo un pico de actividad muy marcada, que tiene tendencia a tener una cola prolongada de acuerdo con la bibliografía.

Parece pues que un método adecuado de eliminar el circonio, uno de los principales contaminantes de las muestras es el paso de la solución de acidez ClH 12,5 N a través de una columna de resina DOWEX-1, en lugar de acidez ClH 10 N, lo cual no afecta la retención del neptunio-239, sino que la incrementa.

5.5. Método de separación radioquímica de torio que se propone

Como consecuencia de la labor experimental indicada anteriormente se ha establecido un método original para la separación radioquímica de torio, que por sus características de especificidad, rendimiento elevado de torio, alto grado de descontaminación para productos de activación y fisión y rapidez analítica, es muy adecuado para su empleo en análisis por activación de trazas de torio en minerales de uranio y líquidos de proceso de los mismos, cuando se emplea para la medida el isótopo radiactivo Th-233 producido en la activación del torio con neutrones.

El método que se propone consta de las siguientes etapas:

- 1) Ataque y precipitación de hidróxidos. Minerales: 0.1-0.15 gramos de mineral irradiado se atacan con 8-10 gramos de peróxido de sodio en bomba Parr después de homogeneizar bien la mezcla de Na_2O_2 y mineral. El residuo del ataque se lixivia en agua en un vaso de 250 ml en el que previamente se han añadido 20 mg de portador inactivo de torio. El precipitado de hidróxidos insolubles, se centrifuga, se lava y se disuelve en 10 ml de ClH 12,5 N. En el caso de análisis de líquidos o soluciones del tratamiento de minerales, se toman directamen-

te 2 ml de la solución irradiada que se añaden sobre 10 ml de ClH 12,5 N que contiene 20 mg de portador inactivo de torio.

- 2) Paso por una columna de resina aniónica.- La solución clorhídrica se pasa por una columna de resina aniónica DOWEX-1 X-8 de 100-200 mallas, (10 mm de ϕ y 25 cm de altura) a un flujo de 2-3 ml minuto. Se lava con 20 ml de ClH 12,5 N.
- 3) Precipitación de fluoruros.- a los efluentes de la solución original y del lavado se añaden aprox. 4-5 ml de FH conc. precipitando instantáneamente el fluoruro de torio que se centrifuga inmediatamente.
- 4) Extracción con óxido de mesitilo.- El precipitado de fluoruros se disuelve fácilmente en frío en 10 ml de una solución NO_3H 1,2 M saturada de nitrato de aluminio que se pasa a un embudo de decantación. Se añaden 20 ml de óxido de mesitilo agitándose durante 20 segundos. Se dejan separar las fases descargando la fase acuosa, y lavando la fase orgánica tres veces con porciones de 20 ml de la solución 1.2 M nítrica saturada de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ agitando durante 20 segundos y descargando las fases acuosas. Se reextrae el torio agitando durante 20 segundos con 20 ml de agua destilada.
- 5) Precipitación final de oxalato de torio.- A la fase acuosa, conteniendo el torio se le añaden 15-20 ml de alcohol etílico y 3-4 ml de solución saturada de ácido oxálico. Se centrifuga el precipitado de oxalatos, se seca con acetona y éter, se pesa para determinar el rendimiento y se monta para la medida de la actividad con un contador Geiger Müller.

5.6. Rendimiento de torio del método analítico propuesto

Se ha realizado un estudio del rendimiento de la separación de torio de cada una de las etapas de separación del método analítico propuesto. Este estudio se ha realizado empleando trazador radiactivo de Th-234, preparado a partir de nitrato de uranilo por el procedimiento descrito anteriormente (cf. 5.3.1.).

Para determinar el rendimiento de cada etapa del proceso, se han realizado por triplicado ensayos análogos a los efectuados para determinar los factores de descontaminación que se describen en el

capítulo siguiente (cf. 6.4). En cada ensayo se han añadido 20 miligramos de portador inactivo de torio, así como 1 ml de la solución de trazador de Th-234, de actividad conocida. Por medida de la actividad del torio-233 remanente después de la etapa de separación es posible conocer inmediatamente el tanto por ciento de torio recuperado en el proceso.

En la Tabla 5-XI vienen indicados los rendimientos de torio obtenidos en cada etapa del proceso. Como se puede observar el rendimiento global medio del proceso de separación radioquímica es de un 75 por ciento aproximadamente.

5.7. Comparadores

Un factor importante en la exactitud del método es el conocimiento del contenido de torio de los comparadores que se irradian y procesan conjuntamente con las muestras.

Los comparadores pueden irradiarse en forma de sólidos o en soluciones. Es más conveniente la irradiación de soluciones de concentración exactamente conocida que de sólidos, ya que la irradiación de una cantidad pesable con exactitud de un compuesto de torio originaría actividades elevadas difíciles de manejar y medir. Sin embargo, la preparación de soluciones de concentración conocida exactamente plantea problemas en cuanto que las sales corrientes de torio, como el nitrato, no son patrones primarios, y el mejor patrón primario que es el óxido de torio es un material refractario muy difícil de disolver. Por otra parte, las soluciones diluídas de torio adecuadas para la irradiación, pueden experimentar pérdidas de torio en el transcurso del tiempo por absorción del elemento en las paredes de vidrio del recipiente si la acidez del medio es inferior a ciertos límites. Experimentalmente se ha comprobado que en acidez nítrica 7 N o superior no se producen pérdidas de to-

TABLA 5-XI

ESTUDIO DEL RENDIMIENTO DE LAS ETAPAS DEL METODO ANALITICO CON
TRAZADOR DE TORIO-234

Etapa ensayada	Ref ^o muestra	Actividad C.P.M.	Rendimiento torio %	Media %
Patrón trazador Th	P-1	22.225		
	P-2	22.511		
	P-3	22.382		
	Media	22.372		
Precipitación de hidróxido de Th	OH-1	21.837	97.6	98.3
	OH-2	21.933	98.1	
	OH-3	22.229	99.4	
Paso por columna resina aniónica DOWEX-1	C-1	21.335	95.5	97.1
	C-2	21.970	98.2	
	C-3	21.816	97.5	
Precipitación de fluoruros	F-1	20.414	91.2	91.2
	F-2	20.616	92.1	
	F-3	20.180	90.2	
Extracción con <u>óxi</u> do de mesitilo y reextracción	E-1	21.231	94.9	95.6
	E-2	21.383	95.6	
	E-3	21.540	96.3	
Precipitación de oxalato de torio	OX-1	20.203	90.3	90.1
	OX-2	20.409	91.2	
	OX-3	19.862	88.8	

Rendimiento global medio: 75 por ciento

rio por absorción y las soluciones son estables durante varios meses.

El procedimiento empleado por nosotros en la preparación de soluciones diluídas de torio para su empleo como comparador ha sido el siguiente:

Se preparó una solución madre de torio de aproximadamente 10 miligramos de torio por mililitro, por pesada y disolución de nitrato de torio Merck, grado analítico. En esta solución se determinó exactamente su concentración por métodos gravimétricos clásicos mediante precipitación de oxalatos, calcinación y pesada del precipitado de óxido (42, 43). A partir de esta solución y mediante la dilución apropiada con ácido nítrico 7 N se prepararon soluciones del orden de 100 microgramos por mililitro, cuyo contenido de torio se conocía exactamente (104 $\mu\text{g}/\text{ml}$) y que se emplearon directamente como comparadores para las irradiaciones durante un período de tiempo de tres o cuatro meses.

Después de la irradiación se efectuaron diluciones $1/50$ de las mismas tomándose alícuotas para procesarlas y medirlas de un modo análogo a las muestras.

El objeto de este capítulo es estudiar la eficiencia de descontaminación del método analítico propuesto, es decir, su eficacia para separar el torio del resto de las impurezas contaminantes, de modo que la actividad de Th-233 de los precipitados finales de oxalato de torio esté radioquímicamente libre de otras actividades extrañas.

La eficiencia de descontaminación del método analítico se ha estudiado:

- a) de forma global comprobando la pureza radioquímica del Th-233 en los precipitados finales de oxalato de torio.
- b) de forma individual, obteniéndose experimentalmente los factores de descontaminación de cada una de las etapas del proceso para los principales núclidos contaminantes, mediante el empleo de isótopos radiactivos de los mismos como trazadores.

Los factores de descontaminación así obtenidos, se han enfrentado a los valores de las actividades máximas posibles, inducidas en la irradiación de las muestras, para cada núclido contaminante para comprobar la eficacia de descontaminación de cada radionúclido en particular. Se describen en los apartados correspondientes: a) los cálculos efectuados para obtener los valores teóricos de las actividades máximas inducidas de cada radionúclido, bien productos de activación o productos de fisión del uranio, partiendo de la composición media de los minerales analizados y de las características nucleares de cada núclido, b) los criterios aplicados en la selección de los elementos y radionúclidos de los que se ha determinado experimentalmente los factores de descontaminación, c) los métodos experimentales empleados para la determinación de dichos factores y

las características y métodos de preparación de los trazadores radiactivos, d) los resultados obtenidos y la comparación de los mismos con las actividades máximas posibles, que demuestran la eficacia de descontaminación del método en todos los casos.

Asimismo, se ha aplicado la espectrometría gamma, a la identificación de los principales radionúclidos eliminados en cada etapa del proceso de separación química en un caso real y típico. Un ensayo especial mediante análisis por activación, se ha realizado para comprobar la descontaminación del uranio, cuyo producto de activación el uranio-239 reúne características especiales.

6.1. Comprobación de la pureza radioquímica de los precipitados finales de oxalato de torio

El estudio de descontaminación global del método de separación radioquímica se ha realizado comprobando la pureza radioquímica de los precipitados finales de oxalato de torio, cuando el método se aplica a soluciones de ataque de mineral patrón de la OIEA, irradiadas 5 minutos a 2 MW de potencia en el tubo neumático del reactor JEN-1.

A alícuotas de 2 ml de la solución irradiada se añaden 20 mg de portador inactivo de torio. Se hacen 2 ensayos en paralelo. En uno de ellos a 2 ml de la solución se añaden 10 ml de ClH 12,5 N (concentración final ClH 10 N) que se pasan directamente por la columna, mientras que en el otro ensayo se realiza previamente una precipitación de F_3Th que se disuelve en ácido nítrico y bórico, se lleva a sequedad y se disuelve en 10 ml de ClH 12,5 N que se pasan por la columna de resina aniónica DOWEX-1 normalizada. En ambos casos, se lava con 20 ml de ClH 12,5N, recogiendo los efluentes, y precipitando fluoruro de torio, que redissuelve en solución nítrica saturada de nitrato de aluminio y, realizándose la extracción con óxido de mesitilo y la precipitación de oxalatos como se ha indicado anteriormente.

En los precipitados de oxalatos así obtenidos se mide su actividad beta mediante un Geiger Müller durante varias horas, siguiéndose su desintegración que corresponde a Th-233 radioquímicamente puro, mostrando únicamente un residuo de período largo de una actividad del 12 % de

la actividad total inicial que identificada por espectrometría gamma resulta corresponder al Th-232 y sus hijos añadidos como portador.

Restada la actividad remanente a las 4 horas de iniciarse las medidas se comprueba que las actividades medidas se desintegran exactamente con 23 minutos de período, pudiendo observarse en la Tabla 6-I como la actividad corregida a sus tiempos origen común aplicando un período desintegración de 23 minutos permanece sensiblemente constante, dentro de las oscilaciones propias del error estadístico de la medida de la radiactividad.

La desviación típica obtenida por una serie de 18 medidas, dentro de los dos primeros períodos de desintegración del torio es del orden del 3 % que está dentro del error estadístico debido a la medida de la radiactividad.

TABLA 6-I

DESINTEGRACION DE Th-233 EN PRECIPITADOS FINALES DE OXALATO DE TORIO

Hora medida relativa (minutos)	Actividad fondo C.P.M	Actividad residuo C.P.M.	Actividad corre- gida a tiempo 0 C.P.M.
0	7.121	6.501	6.501
1,5	6.680	6.060	6.340
3	6.476	5.856	6.410
4,5	6.201	5.581	6.391
7,5	5.765	5.145	6.450
10,5	5.429	4.809	6.598
13,5	4.911	4.291	6.445
16,5	4.673	4.052	6.661
19,5	4.386	3.766	6.777
23,0	3.988	3.368	6.736
26,5	3.694	3.074	6.831
29,5	3.220	2.600	6.324
33,5	2.895	2.275	6.243
36,5	2.774	2.154	6.470
39,5	2.605	1.985	6.527
44,0	2.254	1.634	6.152
47,0	2.272	1.652	6.808
55,0	1.786	1.166	6.202

Media 6.492,5 \pm 208

En definitiva el método tal y como ha quedado establecido proporciona una descontaminación suficiente para obtener precipitados de torio de pureza radioquímica en Th-233 suficiente para nuestras necesidades.

6.2. Identificación de los principales radionúclidos eliminados en las diferentes etapas del método

Se ha realizado un estudio radioquímico del método propuesto de separación del torio, para identificar los principales radionúclidos contaminantes de las muestras irradiadas y las etapas donde se eliminan.

El estudio se ha realizado con alícuotas irradiadas de la solución de ataque ácido del mineral patrón OIEA-1, que se han sometido al método de separación radioquímica propuesto (cf. 5.4). La única modificación ha sido la adición de portadores de torio, lantano y circonio (20 mg de cada uno de ellos) y una precipitación previa de los fluoruros de torio y lantano, y disolución del precipitado en ClH 12.5 N que se pasa por la columna de resina aniónica siguiendo el proceso descrito anteriormente.

Se toman muestras de los líquidos residuales de las principales etapas del proceso, tales como el líquido sobrenadante de la precipitación de fluoruros (Muestra A) y, la fase acuosa remanente de la extracción con óxido de mesitilo (B).

Para identificar los radionúclidos retenidos en la columna de resina aniónica DOWEX-1, ésta se lava a las 4 horas, con ClH 6N recogiendo-se los eluentes en fracciones de 2 ml como es habitual. Después de eluir un pico de actividad gamma se pasa ClH 2 N y finalmente con agua. La curva de elución de la resina viene indicada en la Fig. 11, donde se han señalado con una C las alícuotas tomadas de cada pico de actividad para identificar su composición por espectrometría gamma. La espectrometría gamma se ha realizado a diversos intervalos de tiempo a fin de ayudar a la identificación de los diversos fotopicos por su período de semidesintegración.

Los espectros de la mayoría de las muestras resultan muy complejos y muchos picos difíciles de identificar sin acudir a separaciones radioquímicas de los principales contaminantes. No obstante, se han identificado claramente muchos de los contaminantes radiactivos más importantes, resumiéndose en la Tabla 6-II los radionúclidos identificados en las diversas muestras de las distintas etapas del proceso, que indican someramente en qué fase del mismo tiene lugar su separación con vistas a un estudio más completo del mismo.

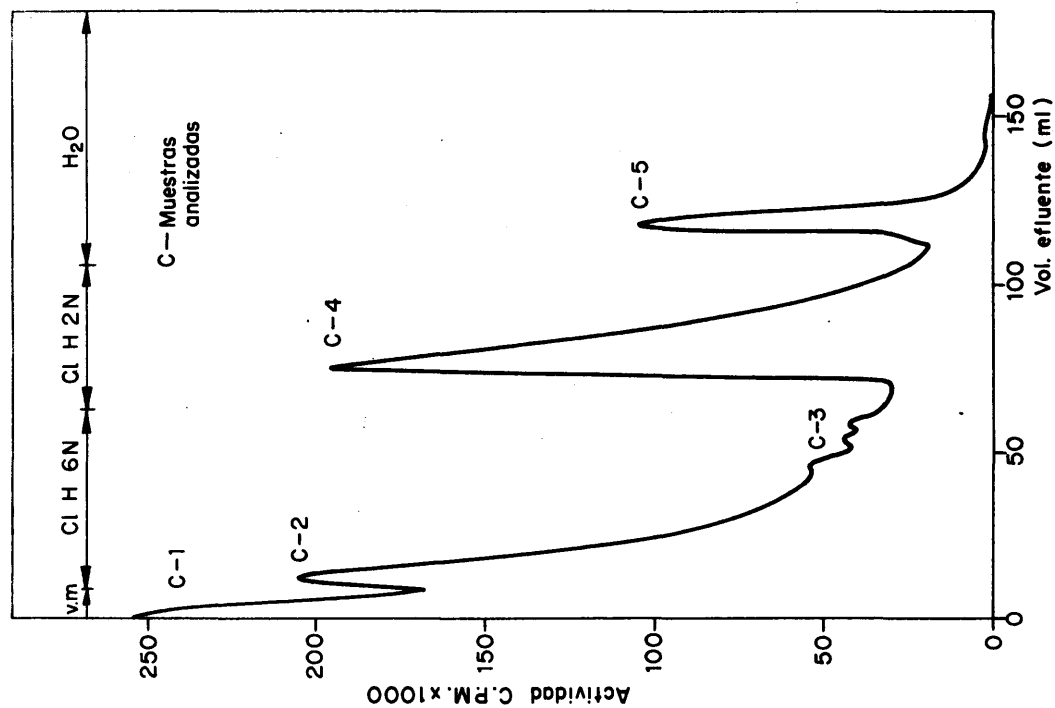


FIG.11.-ELUCCION DE LOS CONTAMINANTES RETENIDOS EN LA CO-
LUMNA DE RESINA ANIONICA.

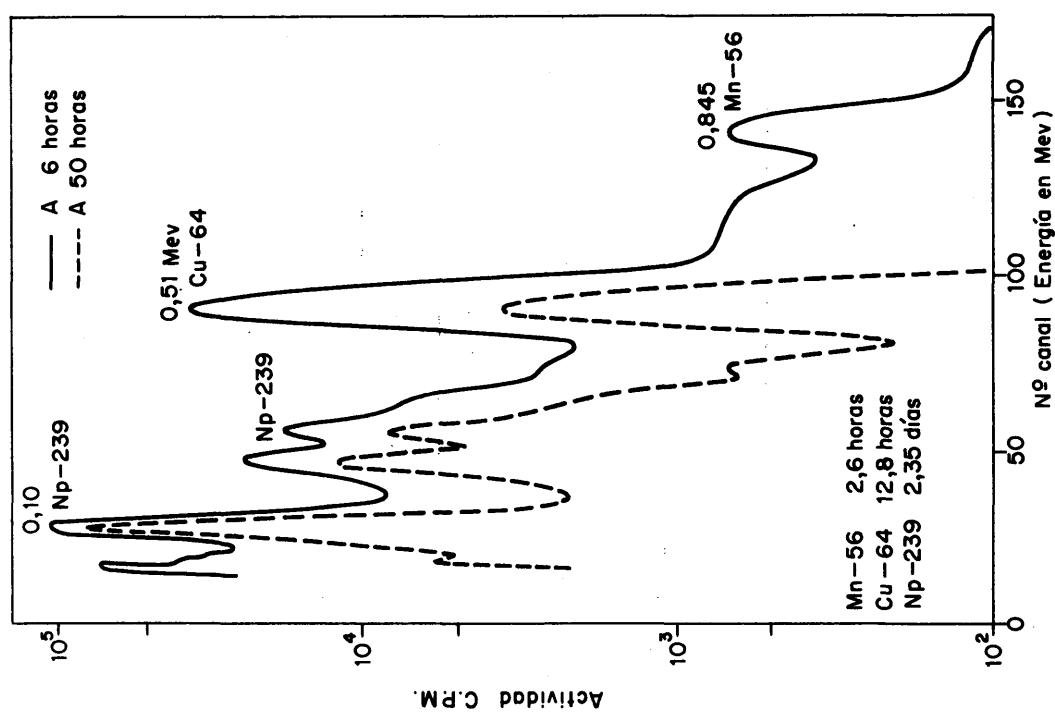


FIG.12.- ESPECTRO DE ENERGIA GAMMA DEL ELUIDO CON Cl H
MUESTRA C-4.

A título de ejemplo se indica en la Fig. 12 el espectro de energía gamma de las muestras correspondientes al pico de actividad eluido de la columna de resina DOWEX con ClH 2 N (muestra C-4). Una serie de espectros análogos para todas las muestras tomadas nos han permitido identificar los radionúclidos existentes en cada una de ellas que vienen resumidos en la Tabla 6-II

6.3. Cálculo teórico de las actividades de los radionúclidos inducidos en la irradiación

Dado que se conoce perfectamente la composición química de los minerales patrón a analizar se pueden calcular teóricamente las actividades inducidas en las muestras en la irradiación, necesaria para el análisis por activación de torio. El objeto de este cálculo es obtener las actividades máximas inducidas de cada radionúclido posible, para compararlas con los factores de descontaminación del método y probar su eficacia en los casos de análisis de minerales y muestras de composición similar.

En el Apéndice A se recoge la composición de varios minerales patrón de uranio, mientras que en el Apéndice B, se indican las actividades específicas inducidas en la irradiación, tanto de productos de activación neutrónica por reacciones (n, γ) , como de productos de fisión del uranio producidos en la irradiación. El cálculo se ha realizado para las condiciones de irradiación empleadas en los análisis de torio y se expresa en desintegraciones por minuto por miligramo del elemento padre, en el caso de productos de activación y en desintegraciones por minuto por miligramo de uranio en el caso de productos de fisión.

Actividades inducidas en las muestras

Las actividades inducidas en las muestras para cada radionúclido se pueden calcular fácilmente a partir de la concentración máxima de cada elemento existente en la muestra (Apéndice A) y de las actividades

TABLA 6-II

PRINCIPALES RADIONUCLIDOS IDENTIFICADOS EN MUESTRAS DE DIVERSAS ETAPAS
DEL PROCESO

Ref ^a mue- stra	Composición	Elementos identificados				
		Radionú- clido	T $\frac{1}{2}$	Energía identificada MeV		
A	Sobrenadante de la precipitación de fluoruros	Na-24	15 h.	1.36	2.75	
		Mn-56	2,58 h.	0.84	1.81	2.12
		Cu-64	12,8 d.	0.51		
		Np-239	2.35 d.	0.10	0.22	0.28
		Zr-Nb-97	17 h.	0.66	0.75	
B	Fase acuosa des- pués de la extrac- ción con óxido de mesitilo	La-140	40 h.	0.32	0.48	1.60
		Zr-Nb-97	17 h.	0.66	0.75	
		Na-24	15 h.	1.36	2.75	
		y otros muchos sin identificar				
C-1	Eluido resina ClH 10N (Volumen muerto)	Mn-56	28,8 h.	0.84	1.81	
		Na-24	15 h.	1.36	2.75	
C-2	Eluido resina ClH 6N. Pico actividad	Na-24	15 h.	1.36	2.75	
		Zr-Nb-97	17 h.	0.66	0.75	
C-3	Eluido resina ClH 6 N. Cola elución	Np-239	2.35 d.	0.10	0.22	0.28
		Cu-64	12.8 h.	0.51		
		Zr-Nb-97	17 h.	0.66	0.75	
C-4	Eluido con ClH 2 N Pico actividad	Mn-56	2.58 h.	0.84		
		Cu-64	12.8 h.	0.51		
		Np-239	2.35 d.	0.10	0.22	0.28
C-5	Eluido con H ₂ O	Np-239	2.35 d.	0.10	0.22	0.28
		Zr-Nb-97	17 h.	0.66	0.75	
		y otros sin identificar				

específicas inducidas en una irradiación de 5 minutos, remanentes una hora después de la misma para los productos de activación neutrónica (Tabla B-1 del Apéndice B). De forma análoga se calculan las actividades de productos de fisión del uranio a partir de los datos de la Tabla B-2 del Apéndice B y del contenido máximo de uranio (4.09 mg U/g mineral) existente en las muestras.

Dichos datos vienen indicados en la Tabla 6-III en la que se indican conjuntamente las actividades producidas por activación neutrónica y por fisión del uranio, de toda una serie de elementos, clasificados por subgrupos del sistema periódico. En la Tabla se han incluido no solamente aquellos elementos que realmente existen en las muestras, indicados con la clave R en la Tabla, sino también una serie de elementos que poseen una elevada sección eficaz de activación y que su posible existencia en las muestras puede originar actividades inducidas considerables.

Para el cálculo de las actividades inducidas de este tipo de elementos que tienen posibilidad de existir en las muestras irradiadas se han dividido en dos grupos, a) aquellos que posiblemente existen en el orden de macrocantidades, como los halógenos, azufre, wolframio, etc. que en la Tabla se indican con la clave M a los que se les ha supuesto para el cálculo una concentración del 1 por ciento, y b) aquellos que posiblemente existen en el orden de trazas, como tierras raras, metales nobles, etc. que se indican con la clave T en la Tabla y a los que se les ha supuesto para el cálculo una concentración de 10 partes por millón.

En los casos en que se produce más de un radionúclido en la activación del elemento, se ha indicado únicamente en la tabla, aquél que mayor actividad produce en las condiciones de irradiación empleadas. Las actividades vienen expresadas en desintegraciones por minuto, producidas

por la irradiación durante 5 minutos de un gramo de muestra en el tubo neumático a un flujo de 10^{12} neutrones por cm^2/seg y que permanecen 1 hora después del fin de la irradiación

TABLA 6-III

ACTIVIDADES INDUCIDAS DE LOS ELEMENTOS EXISTENTES O POSIBLES EN LAS MUESTRAS CLASIFICADOS POR GRUPOS DEL SISTEMA PERIODICO

Subgrupo	ELEMENTO	CLAVE CONC.	ACTIVIDADES INDUCIDAS (EN d.p.m./gramo MUESTRA)				Elementos selec.
			Productos Isótopo	Activación Actividad	Productos fisión Isótopo	Actividad	
I-a	Na	R	Na-24	$2,40 \times 10^7$			Na
	K	R	K -42	$8,24 \times 10^6$			
	Rb	T	Rb-88	$2,27 \times 10^3$			
	Cs	T	Cs-134m	$1,18 \times 10^5$	Cs-137	$3,16 \times 10^1$	
II-a	Mg	R	Mg-27	$1,99 \times 10^6$			Sr Ba
	Ca	R	Ca-49	$2,76 \times 10^2$			
	Sr	R	Sr-87m	$7,26 \times 10^6$	Sr-91	$8,20 \times 10^5$	
	Ba	R	Ba-139	$8,14 \times 10^5$	Ba-139	$4,16 \times 10^6$	
III-a	Al	R	Al-28	$1,90 \times 10^4$			Ga In
	Ga	R	Ga-72	$2,21 \times 10^6$			
	In	T	In-116	$1,27 \times 10^7$			
	Tl	T	Tl-206	$7,00 \times 10^0$			
IV-a	Si	R	Si-31	$2,90 \times 10^7$			Si Sn
	Ge	T	Ge-75	$2,02 \times 10^4$			
	Sn	R	Sn-123	$1,87 \times 10^4$	Sn-128	$2,69 \times 10^5$	
	Pb	R	Pb-209	$7,19 \times 10^2$			
V-a	P	R	P-32	$1,30 \times 10^5$			P
	As	R	As-76	$2,96 \times 10^6$			As
	Sb	M	Sb-122	$1,01 \times 10^7$			Sb

Subgru po	ELEMENTO	CLAVE CON- CENTRACION	ACTIVIDADES INDUCIDAS (EN d.p.m./gramo MUESTRA)				ELEMENTOS SELECCION.
			Productos Isótopo	Activación Actividad	Productos fisión Isótopo	Actividad	
VIa	S	M	S-35	$3,69 \times 10^3$			
	Se				Se-81	$6,36 \times 10^4$	Se
	Te	T	Te-131	$5,25 \times 10^3$	Te-132	$6,00 \times 10^4$	
VIIa	Cl	M	Cl-38	$2,94 \times 10^7$			
	Br	M	Br-80	$2,59 \times 10^8$	Br-84	$6,72 \times 10^5$	Br
	I	M	I-128	$3,98 \times 10^8$	I-134	$5,80 \times 10^6$	I
I-b	Cu	R	Cu-64	$4,53 \times 10^8$			Cu
	Ag	R	Ag-110 ^m	$3,31 \times 10^{-1}$			
	Au	T	Au-198	$1,56 \times 10^5$			Au
II-b	Zn	R	Zn-69 ^m	$1,22 \times 10^4$			
	Cd				Cd-117 ^m	$4,24 \times 10^3$	Zn
	Hg	T	Hg-197 ^m	$2,64 \times 10^3$			
III-b	Sc	T	Sc-46	$5,04 \times 10^3$			Sc
	Y				Y-93	$8,20 \times 10^5$	
	La	T	La-140	$3,24 \times 10^4$			La
	Ce				Ce-142	$2,58 \times 10^5$	
	Nd				Nd-147	$1,38 \times 10^4$	Nd
	Sm	T	Sm-153	$1,06 \times 10^5$	Sm-153	$4,56 \times 10^3$	
	Eu	T	Eu-152 ^m	$8,89 \times 10^6$			Dy
IV-b	Dy	T	Dy-165	$2,81 \times 10^7$			
	Ti	R	Ti-51	$4,92 \times 10^3$			
	Zr				Zr-97	$4,96 \times 10^5$	Zr
V-b	Hf	T	Hf-180 ^m	$1,59 \times 10^5$			Hf
	V	R	V-52	$9,36 \times 10^4$			
	Nb				Nb-98	$4,72 \times 10^4$	
	Ta	T	Ta-182 ^m	$8,42 \times 10^2$			Pa
	Pa	H	Pa-233	$6,96 \times 10^3$			

TABLA 6-III (Continuación)

Subgru po	ELEMENTO	CLAVE conc.	ACTIVIDADES INDUCIDAS (EN d.p.m./gramo MUESTRA)				Elementos selec.
			Productos Isótopo	Activación Actividad	Productos fisión Isótopo	Actividad	
VI-b	Cr	R	Cr-51	$2,86 \times 10^4$			
	Mo	T	Mo-101	$6,24 \times 10^2$	Mo-99	$1,38 \times 10^5$	Mo
	W	M	W-187	$4,43 \times 10^5$			W
	U	R	U-239	$3,61 \times 10^7$			U
VII-b	Mn	R	Mn-55	$3,93 \times 10^8$			Mn
	Tc	T	Tc-142	$8,60 \times 10^4$			
	Re	T	Re-188	$2,63 \times 10^5$			Np
	Np	R	Np-239	$9,36 \times 10^4$			
VIII-b	Fe	R	Fe-59	$9,13 \times 10^3$			
	Co	R	Co-60m	$2,78 \times 10^7$			
	Ni	R	Ni-65	$1,32 \times 10^4$			
	Ru				Ru-105	$1,66 \times 10^5$	Co
	Rh				Rh-107	$1,04 \times 10^5$	
	Pd	T	Pd-109	$3,79 \times 10^4$	Pd-112	$6,62 \times 10^2$	Ni
	Os	T	Os-193	$2,37 \times 10^4$			
	Ir	T	Ir-194	$4,34 \times 10^3$			Ru
	Pt	T	Pt-199	$1,43 \times 10^4$			

Clave de concentraciones:

R Concentración real existente on las muestras (Tabla III)

M Concentración supuesta de macrocantidades (1 por ciento)

T Concentración supuesta del orden de trazas (10 ppm)

6.4. Determinación experimental de los factores de descontaminación

6.4.1. Selección de los elementos para los ensayos

Para elegir los elementos químicos más apropiados para determinar experimentalmente los factores de descontaminación del método, se han seguido una serie de criterios que por orden de importancia son:

- 1º Existencia del elemento en las muestras a analizar
- 2º Valor de la actividad inducida de isótopos del mismo, bien productos de activación neutrónica, bien productos de fisión del uranio.
- 3º Analogía de propiedades químicas eligiéndose uno o varios elementos de cada subgrupo del sistema periódico.
- 4º Facilidad de obtención de un isótopo radiactivo del mismo de características nucleares apropiadas para los ensayos, tales como período de semidesintegración, tipo y energía de las radiaciones emitidas.

Siguiendo estos criterios, se han elegido para la determinación de los factores de descontaminación, los elementos que se indican en la última columna de la Tabla 6-III, que en general son aquellos que presentan actividades mayores, dentro de cada subgrupo del sistema periódico.

El estado de valencia de cada elemento en la solución de trazador, en aquellos elementos que poseen varios estados, se ha procurado sea aquél que con más frecuencia se presenta en la práctica, y por dicho motivo se indica la forma química inicial del elemento en la solución madre, preparada para los ensayos.

6.4.2. Técnica experimental

Preparación de los trazadores radiactivos

Las características químicas y actividad de los isótopos radiactivos empleados como trazadores en los estudios de descontaminación de las etapas del método analítico vienen indicados en la Tabla 6-IV.

En general los isótopos se prepararon por irradiación en los dispositivos de irradiación del reactor JEN-1, el tiempo adecuado para obtener una actividad suficiente de los mismos. En algunos casos especiales, los trazadores fueron suministrados por la Sección de Radioquímica.

En todos los casos se preparó una solución madre del isótopo radiactivo a emplear en cada ensayo, cuya forma química, concentración del elemento y actividad del radioisótopo vienen indicados en la Tabla 6-VII. De la solución madre se tomaron alícuotas de una actividad apropiada para los ensayos, así como una dilución apropiada, generalmente 1/100, para la preparación de muestras para la medida directa de la actividad. Las actividades se midieron indistintamente con un contador Geiger Müller de halógenos, o bien con un detector de centelleo de cristal de INa(Tl) de 2×2 ". Las actividades indicadas para cada isótopo expresadas en la Tabla 6-IV están expresadas en cuentas por minuto relativas, incluyendo la eficiencia del detector y la geometría del nivel en que se efectuaron las medidas.

La técnica experimental para la determinación de los factores de descontaminación de cada etapa del proceso ha sido la siguiente:

Precipitación de fluoruros

En tubos de centrífuga de plástico de 50 ml, se añaden 20 miligramos de portador de torio, y 1 ó 2 ml de la solución madre de trazador, o de la solución diluida 1/100, dependiendo de la actividad de la misma, y de las propiedades químicas del elemento ensayado. Se precipita el fluoruro de torio, haciendo la solución 2 N en FlH , por la adición de la cantidad conveniente de FlH conc. El precipitado de Th(OH)_4 se centrifuga, se lava con acetona tirándose las aguas de lavado y se pasa con un poco de éter cuantitativamente a una plancheta de aluminio especial para medidas. Se evapora el éter suavemente bajo lámparas de infrarrojo y se mide su actividad en las condiciones normalizadas citadas.

Precipitación de oxalatos

Una alícuota con la actividad apropiada del trazador radiactivo se añade a una solución conteniendo 20 mgr de portador inactivo de torio colocada en un tubo de centrífuga de plástico. Se precipita el oxalato de torio mediante adición de 2-3 ml de solución de ácido oxálico

CARACTERISTICAS DE LOS TRAZADORES RADIACTIVOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACION DE LOS FACTORES DE DESCONTAMINACION

Grupo Sistema Periódico	Isótopo radiactivo		Período T 1/2	Forma química	SOLUCION MADRE	
					Concent mg/ml	Actividad C.P.M./ml
I a	Na	Na-24	15 h.	Na ⁺	2.5	8.55 x 10 ⁵
II a	Ba	Ba-139	1.42 h.	Ba ²⁺	5.0	1.58 x 10 ⁶
III a	Ga	Ba-72	14.2 h.	Ga ³⁺	7.4	4,56 x 10 ⁴
III a	In	In-116m	54 min.	In ³⁺	0.04	5,47 x 10 ⁶
IV a	Si	Si-31	2.6 h.	F ₆ SiH ₂	12.0	1.04 x 10 ⁶
IV a	Sn	Sn-113	120 d.	Sn ²⁺	2.0	7.22 x 10 ⁴
V a	P	P -32	14,3 d.	PO ₄ ³⁻	libre portador	2.30 x 10 ⁷
V a	As	As-75	26,5 h.	As ³⁺	1.0	9.25 x 10 ⁵
V a	Sb	Sb-122	2.8 d.	Sb ³⁺	0.1	2.20 x 10 ⁶
VI a	Se	Se-75	120 d.	Se ⁴⁺	0.5	9.20 x 10 ³
VII a	Br	Br-82	35.9 h.	Br ⁻	2.0	2.38 x 10 ⁵
VII a	I	I-131	8 d.	I ⁻	libre portador	4,00 x 10 ⁷
I b	Cu	Cu-64	12.8 h.	Cu ²⁺	1.0	2.13 x 10 ⁶
I b	Au	Au-198	2.69 d.	Au ³⁺	4.0	2.97 x 10 ⁵
II b	Zn	Zn-69m	13.8 h.	Zn ²⁺	1,0	1.61 x 10 ⁶
III b	Sc	Sc-46	84 d.	Sc ³⁺	0.1	2.04 x 10 ⁵
III b	Y	Y-90	65 h.	Y ³⁺	Libre portador	1.03 x 10 ⁶
III b	La	La-140	40.2 h.	La ³⁺	2.0	5.55 x 10 ⁵
III b	Nd	Nd-149	1.8 h.	Nd ³⁺	0.2	2.40 x 10 ⁵
III b	Dy	Dy-165	2.42 h.	Dy ³⁺	Trazas	1.60 x 10 ⁶
IV b	Zr	Zr-95	65 d.	Zr ²⁺	4.0	4.09 x 10 ⁴
IV b	Hf	Hf-181	45 d.	Hf ²⁺	0.04	4.62 x 10 ³
V b	Pa	Pa-233	27 d.	-	Libre portador	1.62 x 10 ⁴
VI b	Mo	Mo-99	66 h.	MoO ₄ ⁼	2.0	8.25 x 10 ³
VI b	W	W-187	24 h.	WO ₄ ⁼	1.5	1.93 x 10 ⁶
VII b	Mn	Mn-56	2.56 h.	Mn ²⁺	0.32	1,76 x 10 ⁷
VII b	Np	Np-239	2.35 d.	Np(III)	Libre portador	8,54 x 10 ⁵
VIII b	Co	Co-60	5.3 a.	Co ²⁺	450.0	2.21 x 10 ⁵
VIII b	Ru	Ru-106	1 a.	Rn ³⁺	Libre portador	1.53 x 10 ⁵
VIII b	Ni	Ni-65	2.56 h.	Ni ²⁺	8.0	1.08 x 10 ⁵

concentrado, previa adición de un volumen de alcohol igual al existente. El precipitado se centrifuga, se lava con agua y se seca con acetona, pasándose con ayuda de un poco de éter a una plancheta de aluminio para la medida de la actividad.

Precipitación de hidróxidos

En tubos de centrifuga de plástico conteniendo 20 mg de portador de torio se pipetan alícuotas de actividad apropiada del trazador a ensayar. Se hace la solución alcalina con NH_4OH conc. en exceso, precipitando el hidróxido de torio, que se centrifuga, se lava con agua, tirándose el sobrenadante y las aguas de lavado. El precipitado de hidróxidos se disuelve con unas gotas de NO_3H 1N, y se pasa cuantitativamente lavando con un poco de agua a planchetas de aluminio para la medida de la actividad remanente en las mismas.

Columna de resina aniónica DOWEX-1

En tubos de centrifuga de vidrio que contienen 20 mgs de portador de torio se pipeta una alícuota apropiada del trazador. En general, se añaden de 5 a 10 ml de la solución madre, del trazador radiactivo, si el elemento a ensayar es de los retenidos fuertemente por la resina, y de 5 a 10 ml de la solución diluida, si éste es retenido ligeramente o no es absorbido en absoluto, de acuerdo con las curvas de Kraus y Nelson (37). La solución de trazador radiactivo y portador de torio, se lleva casi a sequedad y se disuelve en 10 ml de ClH 12.5 N, que se pasa a través de una columna de resina aniónica DOWEX-1 X8 de 100-200 mallas previamente lavada con ClH 12.5 N. La columna se lava con 20 ml de ClH conc. recogiendo los efluentes de ambas soluciones conjuntamente sobre amoníaco concentrado. Se añade más NH_4OH conc. hasta neutralización total, añadiéndose un exceso para precipitar el hidróxido de torio, que se centrifuga y lava con agua destilada, tirándose el sobrenadante y las aguas de lavado. El precipitado se disuelve con unas gotas de NO_3H 1N y se pasa cuantitativamente a una plancheta de aluminio para su medida.

El objeto de la precipitación de hidróxidos es doble, por un lado se recoge conjuntamente toda la actividad para la medida, y por otro, es necesaria para eliminar la fuerte acidez clorhídrica de la solución que ataca las planchetas de aluminio empleadas en la medida de la actividad. Naturalmente, los cálculos del factor de descontaminación tienen que ser corregidos por el factor de la precipitación de hidróxidos, que ha sido previamente determinado.

Extracción con óxido de mesitilo

En un vaso de precipitado de 100 ml se añaden 20 mg de portador de torio y 5-10 ml de la solución madre del trazador radioactivo, o una alícuota de actividad apropiada del mismo, dependiendo del comportamiento químico del elemento ensayado. Se lleva casi a sequedad, y se añaden 15 ml de solución saturada de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ en medio nítrico 1.2 N, pasándose a un embudo de decantación de 250 ml. Se extrae el Th con 20 ml de óxi-

do de mesitilo agitando bien durante 20 segundos. La fase orgánica se lava 3 veces con 20 ml de una solución NO_3H 1.2 N saturada de nitrato de aluminio, agitando 20 segundos cada vez. Finalmente, se reextrae el torio de la fase orgánica agitando 20 segundos con 20 ml de agua destilada.

La fase acuosa reextraída se afora a 25 ml en un matraz aforado, de la que se toman alícuotas de 5 ml para la medida de la actividad que se evaporan suavemente bajo lámpara infrarroja en una plancheta de aluminio normalizada.

Cálculos

La forma más generalmente aceptada para expresar la eficacia de descontaminación de un contaminante A en un proceso químico de aislamiento y purificación del elemento B, es mediante el factor de descontaminación, que viene definido por:

$$\text{Factor descont.} = \frac{\frac{\text{conc. inicial A/ml}}{\text{conc. inicial B/ml}}}{\frac{\text{conc. final A/ml}}{\text{conc. final B/ml}}}$$

En las determinaciones efectuadas por nosotros empleando trazadores radiactivos se substituye las concentraciones por las actividades de los radioisótopos, que son directamente proporcionales a las mismas. Las actividades inicial y final del elemento contaminante se calculan a partir de la actividad del trazador añadida, y de la actividad de los precipitados finales respectivamente. Las concentraciones inicial y final del torio en cada etapa del proceso se han determinado experimentalmente mediante el empleo de trazador radiactivo de Th-234, como se ha indicado anteriormente (cf. 5.6). Es decir, el factor de descontaminación viene dado por la expresión:

$$\text{Factor descont.} = \frac{\frac{\text{Act. inicial trazador/ml}}{\text{Conc. inicial Th/ml}}}{\frac{\text{Act. final trazador/ml}}{\text{Conc. final Th/ml}}}$$

El significado del factor es el número de cuentas o unidades de peso que queda reducido a la unidad durante el proceso químico. Factores de descontaminación eficientes son los superiores a 10^3

En el caso de los ensayos con columna de resina hay que introducir una corrección adicional teniendo en cuenta la descontaminación efectuada por la precipitación de hidróxidos, que se ha determinado previamente a la de la columna de resina aniónica, ya que dicha precipitación de hidróxidos se ha incluido en el proceso antes de la medida de la actividad.

6.4.3. Resultados experimentales

Los resultados obtenidos experimentalmente para los factores de descontaminación de cada elemento y cada etapa del método de separación radioquímica del torio, vienen indicados en la Tabla 6-V en la que también se incluye el factor de descontaminación total del método para cada elemento ensayado. A efectos comparativos se indican las máximas actividades inducidas para cada elemento, pudiéndose comprobar que los factores de descontaminación son en general varios órdenes de magnitud más elevados que éstas, lo cual significa una descontaminación total para todos los elementos ensayados.

Todos los resultados se han obtenido realizando ensayos replicados y efectuando las medidas de las actividades por triplicado a fin de eliminar en lo posible errores accidentales de las medidas. La concordancia de los replicados ha sido buena, y las desviaciones inferiores al cinco por ciento.

Una representación gráfica, muy intuitiva para la comparación de los factores de descontaminación del método, con las actividades inducidas en las muestras, se presenta en la Fig. 13 donde se han repre-

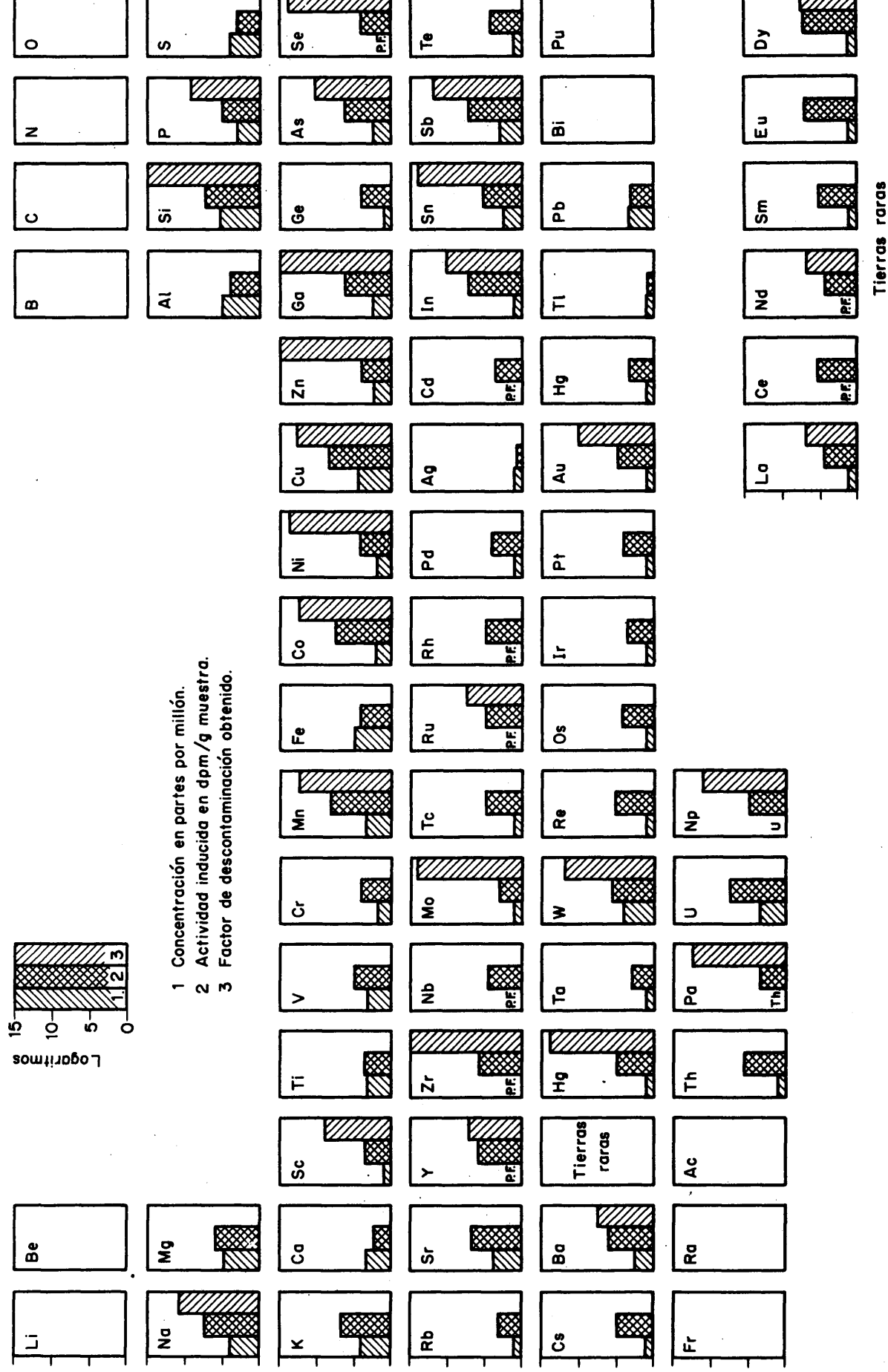


TABLA 6-V

FACTORES DE DESCONTAMINACION DEL METODO ANALITICO

Subgrupo Sistema Periódico	ELEMENTO	Precipitación Hidróxidos	Retención en colum- na resina	Precipitación Fluoruro Th	Extracción con óxido de mesitilo	Precipitación oxalato de torio	Factor total	Actividad teórica inducida dpm/gr muestra
I a	Na	$5,82 \times 10^2$	$1,46 \times 10$	8,28	$5,05 \times 10^5$	2,82	$1,00 \times 10^{11}$	$2,40 \times 10^7$
II a	Ba	1,84	1,00	1,31	$7,12 \times 10^6$	3,32	$5,70 \times 10^7$	$4,16 \times 10^6$
III a	Ga	6,16	$5,29 \times 10$	$8,22 \times 10^4$	$2,53 \times 10^4$	$9,13 \times 10^4$	$6,19 \times 10^{16}$	$2,21 \times 10^6$
III a	In	1,00	$6,12 \times 10^2$	$2,20 \times 10^2$	$3,18 \times 10^4$	4,55	$1,95 \times 10^{10}$	$1,27 \times 10^7$
IV a	Si	$1,03 \times 10$	$3,30 \times 10$	$4,06 \times 10$	$4,68 \times 10^4$	$2,34 \times 10$	$1,51 \times 10^{10}$	$2,90 \times 10^7$
IV a	Sn	1,22	$2,50 \times 10$	$1,30 \times 10^5$	$2,21 \times 10^5$	$1,31 \times 10^2$	$1,15 \times 10^{14}$	$2,69 \times 10^5$
V a	P	1,16	$2,22 \times 10$	$5,42 \times 10^3$	$2,73 \times 10^3$	$1,76 \times 10^3$	$6,71 \times 10^{11}$	$1,30 \times 10^5$
V a	As	$1,16 \times 10$	$1,45 \times 10$	$2,26 \times 10$	$2,42 \times 10^5$	$2,26 \times 10$	$2,08 \times 10^{10}$	$2,96 \times 10^6$
V a	Sb	1,03	$1,52 \times 10^3$	$3,14 \times 10^3$	$5,06 \times 10^2$	$6,08 \times 10^2$	$1,51 \times 10^{12}$	$1,01 \times 10^7$
VI a	Se	1,03	$5,38 \times 10$	$8,28 \times 10^3$	$8,08 \times 10^4$	$5,06 \times 10^3$	$1,88 \times 10^{14}$	$6,36 \times 10^4$
VII a	Br	$2,38 \times 10^5$	$1,19 \times 10^6$	$2,15 \times 10^5$	$9,72 \times 10^6$	5,24	$3,10 \times 10^{24}$	$2,59 \times 10^8$
VII a	I	$1,07 \times 10^2$	$6,39 \times 10^3$	$9,99 \times 10$	$7,63 \times 10$	$6,54 \times 10^2$	$3,41 \times 10^{12}$	$3,98 \times 10^8$
VIII	Co	$1,54 \times 10^7$	$2,76 \times 10^3$	7,29	$2,00 \times 10^5$	4,73	$2,91 \times 10^{11}$	$2,78 \times 10^7$
VIII	Ni	$3,34 \times 10$	$2,95 \times 10$	$7,44 \times 10$	$2,31 \times 10^6$	$4,35 \times 10^2$	$7,37 \times 10^{13}$	$1,32 \times 10^4$
VIII	Ru	1,19 x	$2,70 \times 10$	$6,56 \times 10$	$2,35 \times 10$	$6,03 \times 10^2$	$2,99 \times 10^7$	$1,66 \times 10^5$

TABLA 6-V Continuación

Subgrupo Sistema Periódico	Elemento	Precipitación Hidróxidos	Retención en colum- na resina	Precipitación Fluoruro de hidruro	Extracción con óxido de fosfórico	Precipitación oxalato de ammonio	Factor Total	Actividad teórica inducida dpm/gr muestra
I b	Cu	$2,89 \times 10$	$3,79 \times 10^3$	$2,42 \times 10$	$3,69 \times 10^6$	7,50	$7,34 \times 10^{12}$	$4,53 \times 10^8$
I b	Au	$3,57 \times 10$	$4,22 \times 10^4$	$1,92 \times 10^2$	$4,10 \times 10$	$2,00 \times 10^2$	$2,37 \times 10^{10}$	$1,56 \times 10^5$
II b	Zn	$2,17 \times 10^2$	$1,63 \times 10^4$	$2,29 \times 10^6$	$3,07 \times 10^4$	$8,11 \times 10^2$	$3,00 \times 10^{20}$	$1,22 \times 10^4$
III b	Sc	1,57	3,02	$2,08 \times 10^2$	$2,93 \times 10^5$	4,50	$1,30 \times 10^9$	$5,04 \times 10^3$
III b	Y	1,60	1,16	1,10	$9,54 \times 10^6$	1,29	$1,57 \times 10^7$	$8,20 \times 10^5$
III b	La	1,00	1,24	1,15	$4,01 \times 10^6$	1,00	$5,73 \times 10^6$	$3,24 \times 10^4$
III b	Nd	1,10	1,11	1,09	$2,22 \times 10^6$	1,64	$2,24 \times 10^6$	$1,33 \times 10^4$
III b	Dy	1,00	1,20	1,10	$5,65 \times 10^7$	1,00	$7,40 \times 10^7$	$2,81 \times 10^7$
IV b	Zr	1,01	$1,52 \times 10^5$	$7,36 \times 10^4$	$1,83 \times 10^2$	$6,16 \times 10^4$	$1,69 \times 10^{17}$	$4,96 \times 10^5$
IV b	Hf	1,02	$5,18 \times 10^2$	$7,36 \times 10^4$	$1,83 \times 10^2$	$8,18 \times 10^4$	$5,82 \times 10^{14}$	$1,52 \times 10^5$
V b	Pa	2,40	$5,03 \times 10^2$	$3,65 \times 10^5$	3,25	$7,89 \times 10$	$1,10 \times 10^{11}$	$6,95 \times 10^3$
VI b	Mo	3,40	$4,68 \times 10^2$	$1,49 \times 10^4$	$5,61 \times 10^2$	$1,66 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{14}$	$1,33 \times 10^5$
VI b	W	1,20	$1,61 \times 10^4$	$1,70 \times 10^3$	$3,14 \times 10^2$	$8,03 \times 10$	$8,28 \times 10^{11}$	$4,43 \times 10^5$
VII b	Mn	$2,57 \times 10^2$	0,97	$1,56 \times 10^2$	$1,10 \times 10^4$	$2,10 \times 10^2$	$9,00 \times 10^{10}$	$3,93 \times 10^8$
VII b	Pb	1,04	$4,00 \times 10^6$	$2,50 \times 10$	$1,40 \times 10^2$	$2,00 \times 10$	$2,30 \times 10^{11}$	$9,36 \times 10^4$

sentado para cada elemento del sistema periódico columnas de altura proporcional a los logaritmos de las actividades inducidas y a los factores de descontaminación del método, permitiendo una comparación directa de los mismos. Para que el método presente una descontaminación eficaz para el elemento considerado basta que la columna correspondiente al factor de descontaminación sea igual o superior a la que representa la actividad inducida, lo que sucede en los 30 elementos determinados.

En el caso del uranio su factor de descontaminación se ha determinado de una forma indirecta por tratarse de un caso especial. En efecto, el producto de activación neutrónica del U-238, el uranio-239, es virtualmente indistinguible radioquímicamente del Th-233 ya que ambos son emisores beta de energías similares (1,21 y 1.23 MeV respectivamente) con períodos de semidesintegración muy parecidos (23,5 y 23 minutos respectivamente). Por otra parte, la preparación de trazador de uranio-239 puro, es difícil por su corto período y por la inevitable presencia de productos de fisión de los que hay que purificarlo.

Por ello el método empleado para obtener el factor de descontaminación global ha consistido en la aplicación del método analítico de separación de torio, a soluciones de nitrato de uranilo irradiadas en las condiciones normalizadas conocidas y comprobar la ausencia de actividades de período corto en los productos finales del método. Las soluciones de nitrato de uranilo habían sido purificadas recientemente de su contenido de Th-234 (UX_1) y Th-232 mediante un método adecuado por precipitación e intercambio iónico, evitándose de esta forma, que la presencia del Th-234 y Th-233 en los precipitados finales

interfiera en la detección de la posible actividad contaminante del U-239. Las experiencias realizadas irradiando soluciones de nitrato de uranilo, previamente tratadas como se ha indicado, con un contenido de uranio 40-50 veces superior al presente en las muestras analizadas normalmente, y sometidas al método radioquímico de purificación de torio, no mostrando signos de actividades de período corto en sus productos finales.

Los cálculos basados en la actividad teórica del U-239 producido en la irradiación, conducen a factores de descontaminación para el uranio, superiores a 2×10^8 , lo cual está de acuerdo con la bibliografía que indica que el uranio en forma de U(IV) y U(VI) es retenido fuertemente en resinas aniónicas en medio clorhídrico 12.5 N (37, 38).

Cuando se emplea un reactor de investigación como fuente de neutrones en análisis por activación, uno de los factores más importantes a considerar son las diferencias de flujo neutrónico recibidas por las muestras durante la irradiación, debidas a su distinta localización, aún cuando estén colocadas muy próximas entre sí. Es evidente, que si las diferentes muestras irradiadas reciben un flujo neutrónico diferente, las actividades inducidas no son comparables directamente y los resultados del análisis estarán afectados de un error.

La existencia de marcadas variaciones de flujo a lo largo del tubo neumático del reactor JEN-1, donde se realizan las irradiaciones, y los inconvenientes que los monitores de flujo de Al-Co empleados por nosotros hasta la fecha presentan cuando se trata de irradiaciones cortas, los hacen inaceptables para su empleo en análisis de tipo rutinario (134).

Después de un estudio de las características que debe reunir un monitor de flujo adecuado para irradiaciones cortas y una revisión de las características de todos los monitores posibles, hemos elegido el Ni como más adecuado para los fines que persiguen. Sin embargo, debido a la composición isotópica del níquel y a la existencia de un flujo de neutrones rápidos, en la irradiación del níquel se producen diversos isótopos radioactivos que interfieren la medida de la actividad del Ni-65, estudiándose la importancia de estas interferencias.

Asimismo, se estudian experimentalmente los diferentes métodos de medida de la actividad del Ni-65, en presencia de la única actividad interferente verdaderamente importante, debida al Co-58, producido por la reacción nuclear $\text{Ni}^{58}(n, p)\text{Co}^{58}$, demostrándose experimentalmente la

eficacia de un método simple y rápido, basado en la medida de la actividad gamma total.

7.1. Radionúclidos inducidos en los monitores de níquel

El empleo del níquel como monitor de flujo presenta a priori la desventaja de que el níquel natural no es una especie monoisotópica, sino que está formado por cinco isótopos naturales, cada uno de los cuales puede sufrir reacciones nucleares con los neutrones de distintas energías originando toda una posible gama de isótopos radiactivos cuyas características nucleares vienen indicadas en la Tabla 7-I, en la que también se indican las secciones eficaces conocidas de las reacciones nucleares posibles con neutrones térmicos y rápidos (96, 97). Basados en estos datos en la Tabla 7-II se han calculado, mediante la fórmula general de activación, el orden de magnitud de las actividades de cada isótopo, en desintegraciones por minuto, producidas en una irradiación de 5 minutos a un flujo de 10^{12} nv.

En la citada Tabla se puede observar que la mayor parte de la actividad es debida al Ni-65, y que el único isótopo interferente que se forma en cantidad apreciable es el Co-58, cuya actividad es aproximadamente el 10 % de la actividad del níquel-65, mientras que la actividad de los restantes isótopos producidos, es inferior al uno por mil de la debida al Ni-65. Hay que tener en cuenta que estos números son a título de orientación, ya que para obtener números rigurosos, habría que tener en cuenta los esquemas de desintegración de los distintos núclidos y el tanto por ciento de desintegración de cada nivel energético, lo que modificaría estos números, que sin embargo, son suficientemente claros en cuanto a orden de magnitud. Por otra parte, están calculados suponiendo un flujo de neutrones rápidos igual al de neutrones térmicos, lo cual

REACCIONES NUCLEARES TEORICAMENTE POSIBLES EN LA IRRADIACION DE MONITORES DE FLUJO DE NIQUEL EN UN REACTOR NUC

Isótopo	Abundancia %	Reacción nuclear	Núcleo producido	σ Acti- vacion	Período $T_{1/2}$	Energía beta (MeV)	Energía gamma (MeV)
Ni-58	67,76	$\begin{Bmatrix} (n, \gamma) \\ (n, p) \\ (n, \alpha) \end{Bmatrix}$	Ni-59 Co-58 Fe-55	4,4 b. 105 mb 1 mb	8×10^4 a. 71 d. 2,94 a.	No emite 0.47 No emite	No emite 0,80 1.62 No emite
Ni-60	26,16	$\begin{Bmatrix} (n, \gamma) \\ (n, p) \\ (n, \alpha) \end{Bmatrix}$	Ni-61 Co-60 Fe-57	2.6 b. 5 mb	estable 5,3 a. estable	— 0.30 1.48 —	— 1.17 1.33 —
Ni-61	1,25	$\begin{Bmatrix} (n, \gamma) \\ (n, p) \\ (n, \alpha) \end{Bmatrix}$	Ni-62 Co-61 Fe-58	2.0 b. 0.18 b.	estable 1.65 h. estable	— 1.25 —	— 0.07 —
Ni-62	3.66	$\begin{Bmatrix} (n, \gamma) \\ (n, p) \\ (n, \alpha) \end{Bmatrix}$	Ni-63 Co-62 Fe-59	15 b. 5.7 mb.	125 a. 13.9 min. 45 d.	0.06 2.8 0.46 1.56	No emite 1.1 1.7 2.0 1.10 1.29
Ni-64	1.16	$\begin{Bmatrix} (n, \gamma) \\ (n, p) \\ (n, \alpha) \end{Bmatrix}$	Ni-65 Co-63 Fe-61	1.6	2.56 h. No existe 5.5 min.	2.1 0.6 1.0 — —	1.5 1.12 0.3 — —

TABLA 7-II

ACTIVIDADES INDUCIDAS EN LA IRRADIACION DE SONDAS DE NIQUEL

Núclido	Reacción	Isótopo Producido (Período)	σ Activa- ción	Act. sat. flujo 10^{12} cpm/mg	Fracción saturac. en 5 min %	Act. en 5 min. irradiación cpm/mg
Ni-58 67.76 %	(n, p)	Co-58 (7 días)	105 mb	4.44×10^7	5×10^{-3}	2.22×10^3
Ni-60 26.16 %	(n, p)	Co-60 (5,3 a.)	5 mb	7.88×10^5	1.1×10^{-4}	8.67×10^{-1}
Ni-61 1.25 %	(n, p)	Co-61 (1.65 h.)	0.18 mb	1.34×10^3	3,4	4.55×10^1
Ni-62 3.66 %	(n, γ)	Ni-63 (125 a.)	15 b.	3.20×10^8	5.3×10^{-8}	1.70×10^1
	(n, α)	Fe-59 (45 días)	5.7 mb	1.22×10^5	5.0×10^{-3}	6.10
Ni-64 1.16 %	(n, γ)	Ni-65 (2.56 h)	1.6 b.	1.05×10^7	2.0	2.1×10^5

en la práctica no ocurre, ya que el flujo rápido es varias veces inferior al flujo térmico, lo que hace que la actividad inducida de cobalto-58 se reduce en la práctica a un tanto por ciento menor como se verá más adelante.

7.2. Influencia de la actividad debida al cobalto-58

La influencia de la actividad del cobalto-58, debido a la existencia de neutrones rápidos, sobre la actividad total debida principalmente al Ni-65 se ha determinado experimentalmente, habiéndose demostrado por espectrometría gamma la existencia de cobalto-58 y calculado el tanto por ciento de dicha actividad como se indica a continuación, basándose en la diferencia de los períodos de semidesintegración de ambos radionúclidos.

En un envase de irradiación se situaron 24 sondas de níquel distribuidas en tres hileras longitudinales, colocadas a intervalos conocidos, que se irradiaron durante 5 minutos en el tubo neumático del reactor JEN-1, a una potencia de operación de 2 MW.

Se obtuvo el espectro de energía gamma de las sondas irradiadas a los pocos minutos del fin de la irradiación mediante un detector de centelleo con cristal de INa(Tl) y un analizador multicanal provisto de memoria magnética.

El espectro obtenido viene representado en la Fig. 14, pudiendo observarse claramente los picos fotoeléctricos correspondientes al níquel-65 y cobalto-58 sumados, habiéndose también representado los espectros de ambos radionúclidos aislados.

Para determinar el porcentaje de actividad debido a ambos radionúclidos se midió la actividad gamma total de las sondas irradiadas una hora después de la irradiación con un detector de centelleo y una escala rápida, obteniéndose la actividad total debida a la suma de níquel-65 y cobalto-58. La medida se repitió en las mismas condiciones 48 horas más tarde, cuando toda la actividad debida al níquel-65 ha desaparecido totalmente, ya que han transcurrido 20 períodos de semidesintegración, obteniéndose de esta forma únicamente la actividad debida al cobalto-58 de 71 días de período. Restando la actividad de cobalto-58, de la actividad total, se puede obtener la actividad debida al níquel-65. En la Tabla 7-III vienen recogidas las actividades específicas de cobalto-58 y níquel-65 de las sondas, pudiéndose comprobar que el tanto por ciento

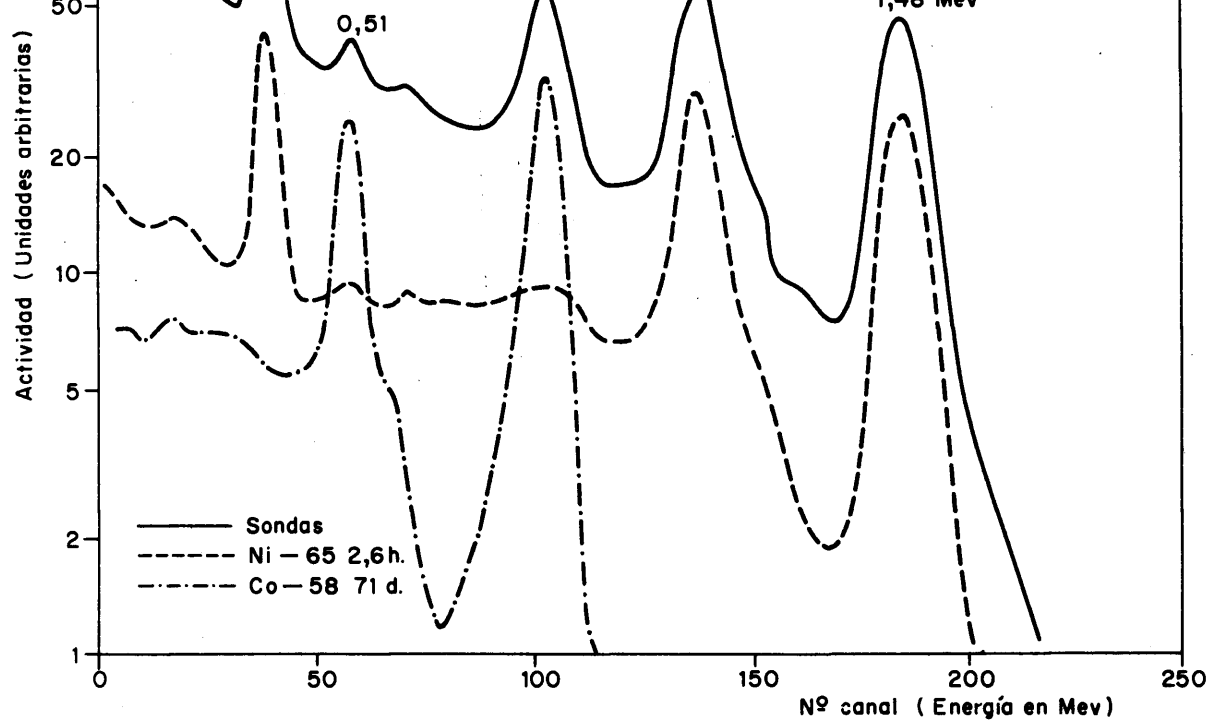


FIG.14.— ESPECTRO DE ENERGIA GAMMA DE LAS SONDAS DE NIQUEL IRRADIADAS.

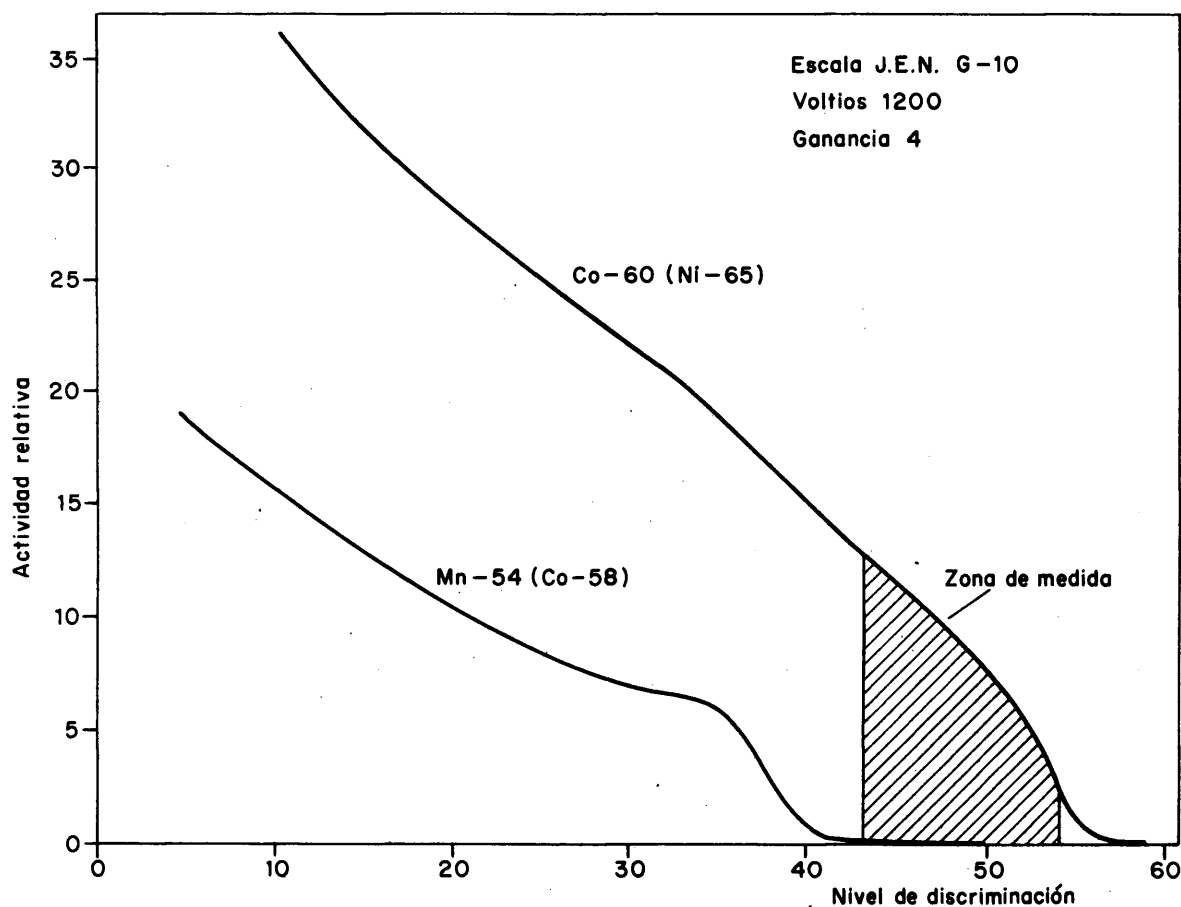


FIG.15.— ACTIVIDADES GAMMA DEL Ni-65 Y Co-58 EN FUNCION DE LOS NIVELES DE DISCRIMINACION EMPLEADOS.

TABLA 7-III

ACTIVIDADES ESPECÍFICAS DE NIQUEL-65 Y COBALTO-58 INDUCIDAS EN
SONDAS DE NIQUEL

REFª SONDA	DISTANCIA A TOPES LANZADERA mm	ACT. TOTAL 1ª MEDIDA CPM/mgr	ACT. Co-58 2ª MEDIDA CPM/mgr	ACTIV. Ni-65 CPM/mg Dif.	% de Co-58 RESPECTO A NIQUEL-65
10T	10	4829,0	105,1	4703	2.23
10F	45	4485,6	92,3	4374	2.11
7 T	50	4309,8	79,1	4220	1.87
7 F	85	3652,8	62,2	3582	1.73
4 T	90	3569,1	60,3	3505	1.72
4 F	125	2899,1	46,9	2849	1.65
1 T	130	2824,8	47,7	2777	1.69
1 F	165	2285,1	35,2	2250	1.56
11T	10	4586,5	86,7	4479	1.94
11F	45	4173,2	81,7	4072	2.01
8 T	50	4017,3	88,1	3916	2.25
8 F	85	3464,6	71,6	3381	2.11
5 T	90	3373,1	57,6	3310	1.74
5 F	125	2699,0	43,8	2651	1.65
2 T	130	2437,8	43,9	2393	1.83
2 F	165	2165,9	33,7	2131	1.58
12T	10	4668,2	88,7	4556	1.95
12F	45	4185,0	86,1	4077	2.11
9 T	50	4160,8	83,7	4062	2.06
9 F	85	3489,9	69,5	3407	2.04
6 T	90	3525,0	57,3	3462	1.66
6 F	125	2790,7	44,7	2741	1.63
3 T	130	2707,3	43,8	2662	1.65
3 F	165	2119,0	31,0	2086	1.49
Media					1.84

de la actividad de cobalto-58 es inferior al 2 por ciento en todas las sondas, lo cual de acuerdo con los cálculos teóricos indica que el flujo rápido es varias veces menor que el flujo de neutrones lentos.

De pasada en la citada Tabla 7-III se pueden observar las enormes diferencias de flujo que reciben las muestras a lo largo del envase, en función de la distancia a la parte superior del envase o lanzadera, lo que recalca la necesidad del empleo de sondas para corregir por las diferencias de flujo recibidas por las muestras durante la irradiación.

Las diferencias transversales de flujo, puesta de manifiesto por las actividades de las sondas de distinta hilera situadas a la misma distancia son de un orden de magnitud mucho menor aunque también apreciable.

7.3. Métodos de medida de la actividad de níquel-65 en presencia de actividades de cobalto-58

Para la medida de la actividad de níquel-65 en presencia de la actividad de cobalto-58 con la instrumentación de que disponemos existen tres posibilidades, aprovechando las diferencias de energías de las radiaciones emitidas y de los períodos de semidesintegración de ambos radionúclidos.

1º.- Medida de la actividad de níquel-65 directamente sobre los picos de energía 1.11 y 1.48 MeV por espectrometría gamma con un analizador multicanal.

2º.- Medida directa de la actividad gamma de níquel-65, de energía superior a 1 MeV, mediante el empleo de una escala con discriminador para eliminar las radiaciones de energía inferior a 1 MeV con lo que se elimina el cobalto-58, cuya gamma más energética tiene 0.80 MeV.

3º.- Medida de la actividad gamma total, a las pocas horas de la irradación, seguida de una medida 48 horas más tarde en las mismas condiciones, cuando toda la actividad del níquel-65 se ha desin-

tegrado completamente. La diferencia entre las dos medidas será la actividad correspondiente al níquel-65.

Las ventajas inherentes al método de medida por espectrometría gamma, se oscurecen en un método rutinario, ante los inconvenientes, de lentitud de la medida, laboriosidad en el cálculo, empleo de una instrumentación muy cara, y el tiempo requerido para la medida, impresión y cálculo de la actividad que resulta ser excesivamente elevado.

El empleo de la diferencia de períodos entre los dos radionúclidos, requiere a priori dos medidas con 48 horas de intervalo, supone un retraso en la obtención de los resultados, lo cual es poco adecuado para análisis de tipo rutinario. Además, dada la necesidad de efectuar ambas medidas en iguales condiciones de geometría, y la gran diferencia de actividades de ambos núclidos, la actividad de Co-58, es escasa lo cual supone una gran imprecisión en la medida a menos que se utilicen tiempos de conteo excesivamente largos.

Por tanto, parece como más adecuado el método 2, que emplea una simple escala rápida con un discriminador para eliminar la radiación gamma de energía inferior a 1 MeV, por sus ventajas de simplicidad, rapidez y empleo de una instrumentación electrónica barata.

Sin embargo, es necesaria una fijación previa de las condiciones de medida de Ni-65 en presencia de Co-58. Ante las dificultades de tipo práctico que presenta el uso de níquel-65 en una serie larga de medidas debido a su corto período hemos empleado en lugar de níquel-65 fuentes patrones de cobalto-60, que es un emisor gamma de período largo (5,3 años) y cuyas radiaciones gamma son de energías sensiblemente iguales a las del Ni-65 (1.17 y 1.33 MeV frente a 1.114 y 1.48 MeV del Ni-65). Asimismo, en lugar de Co-58 se ha empleado Mn-54 (0.83 MeV frente a 0.808 MeV) debido simplemente a la posibilidad de disponer de fuentes más intensas de este último. En consecuencia, los resultados obtenidos en los ensayos para fijar las condiciones de medida con estos dos núclidos, son totalmente aplicables al Ni-65 y Co-58 con la ventaja de simplificar el trabajo experimental necesario.

La actividad gamma del cobalto-60 y manganeso-54, se mide con un detector de centelleo con cristal de INa(Tl) de 2 x 2" y una escala rápida modelo JEN provista de un amplificador de ganancia regulable y discriminador de corte.

Después de seleccionar la ganancia y la alta tensión apropiadas para el equipo utilizado, se obtuvieron las curvas de actividad gamma de ambos núclidos, en función de los valores de discriminación, hasta que el nivel de discriminación aplicado era suficiente para anular el conteo. Las curvas obtenidas para ambos núclidos vienen representadas en la Fig. 15. En ellas se puede observar que en las condiciones fijadas, (alta tensión 1.200 voltios y ganancia 4) la actividad del manganeso-54 se anula para un valor de discriminación de 42 divisiones, mientras que la del cobalto-60 se anula únicamente para un valor de discriminación de 55-56 divisiones. Ello quiere decir que en estas condiciones de medida, con un valor de discriminación entre 45 y 50 divisiones, se puede medir la actividad de níquel-65 en presencia de cobalto-58 sin que esta última interfiera.

Sin embargo, desgraciadamente los ensayos de estabilidad del equipo no dieron resultados satisfactorios como se puede comprobar en la Tabla 7-IV en la que se indican los resultados obtenidos en la medida de una fuente de Co-60 en las mismas condiciones en diferentes momentos. Una fuente de cobalto-60 medida en estas condiciones presenta variaciones considerables en su actividad, en el curso de pocos minutos, lo que obliga a ir corrigiendo constantemente los valores de discriminación, lo que es imposible en la práctica. Sin duda ello es debido a falta de estabilidad del equipo a pesar de que el mismo estaba alimentado con tensión superestabilizada, suministrada por dos estabilizadores colocados en serie.

En consecuencia por razones prácticas de estabilidad del equipo, la medida con discriminación no es posible, lo que obliga en principio a emplear el método de las dos medidas, con 48 horas de intervalo basadas en la diferencia de períodos de ambos isótopos. Sin embargo, dada la escasa actividad inducida de cobalto-58 y la constancia de la misma en relación con la actividad de níquel-65, creemos es posible suprimir la medida de la actividad de cobalto-58, realizada 48 horas después de la primera, ya que la relación de actividades, que es lo que realmente interesa para efectuar la corrección por flujo, deben permanecer sensiblemente constantes en ambas medidas.

TABLA 7-IV

ESTABILIDAD DE LAS MEDIDAS DE COBALTO-60 EMPLEANDO DISCRIMINACION
CON UNA ESCALA JEN

Hora	Discriminación unidades	Cuentas minuto	Variación cuentas	Variación %
15.52	45	123.220	---	---
16.00	45	126.704	+ 3.484	+ 2.90
16.08	45	118.435	- 4.785	- 3.88
16.16	45	110.164	-13.056	- 10.60
16.19	44	129.053	+ 5.833	+ 4.73
16.26	44	138.544	+15.324	+ 12.44
16.31	45	126.828	+ 3.618	+ 2.94
16.42	45	127.925	+ 4.705	+ 3.82
16.50	45	136.504	+13.284	+ 10.78
16.52	46	131.532	+ 8.312	+ 6.75
17.00	46	118.709	- 4.511	- 3.66
17.02	45	124.687	+ 1.467	+ 1.19
17.11	45	127.958	+ 4.738	+ 3.55

Para confirmar experimentalmente esta suposición, se ha calculado en las 24 sondas irradiadas cuyas actividades se indicaron en la Tabla 7-III los valores de las actividades relativas tomando el valor medio de la actividad de todas ellas como unidad.

Estas actividades relativas se han calculado para la actividad total de la 1ª medida (actividad de níquel-65 y cobalto-58), para la 2ª medida (actividad exclusiva de cobalto-58) y para la diferencia de las dos medidas (actividad única de Ni-65). Como se puede observar en la Tabla 7-V las actividades relativas obtenidas en la medida de la actividad total son muy parecidas a las correspondientes al níquel-65 exclusivamente, y las diferencias entre las mismas indicadas también en la tabla, son menores del 0,5 por ciento y están incluidas dentro del error estadístico de la medida, o al menos, son del mismo orden de magnitud.

TABLA 7-V

COMPARACION DE LAS ACTIVIDADES RELATIVAS TOTAL Y DEL Ni-65 EN SONDAS
DE NIQUEL

Ref ^a sonda	Distancia en mm	Actividades relativas		Diferencias	Actividad relativa Co-58
		Total	Total- Co-58= Ni-65		
<hr/>					
10 T	10	1.3893	1.3824	+ 0,0069	1.6371
10 F	45	1.2905	1.2857	+ 0,0048	1.4377
7 T	50	1.2399	1.2404	- 0,0005	1.2321
7 F	85	1.0509	1.0529	- 0,0020	0.9688
4 T	90	1.0268	1.0303	- 0,0035	0.9393
4 F	125	0.8341	0.8374	- 0,0033	0.7305
1 T	130	0.8127	0.8163	- 0,0043	0.7430
1 F	165	0.6574	0.6614	- 0,0040	0.5483
<hr/>					
11 T	10	1.3195	1.3166	+ 0,0029	1.3505
11 F	45	1.2006	1.1969	+ 0,0037	1.2726
8 T	50	1.1558	1.1511	+ 0,0047	1.3723
8 F	85	0.9967	0.9938	+ 0,0029	1.1152
5 T	90	0.9705	0.9729	- 0,0024	0.8972
5 F	125	0.7765	0.7793	- 0,0028	0.6822
2 T	130	0.7014	0.7034	- 0,0020	0.6838
2 F	165	0.6231	0.6264	- 0,0033	0.5249
<hr/>					
12 T	10	1.3430	1.3392	+ 0,0038	1.3816
12 F	45	1.2041	1.1984	+ 0,0057	1.3411
9 T	50	1.1971	1.1940	+ 0,0031	1.3037
9 F	85	1.0040	1.0015	+ 0,0025	1.0825
6 T	90	1.0142	1.0176	- 0,0034	0.8925
6 F	125	0.8029	1.8057	- 0,0028	0.6963
3 T	130	0.7789	0.7825	- 0,0036	0.6822
3 F	165	0.6096	0.6132	- 0,0036	0.4829
<hr/>					

Este experimento demuestra que en la práctica no es necesario realizar una segunda medida de la actividad del Co-58, 48 horas más tarde, ya que los valores para la corrección por flujo que se obtienen de la medida de la actividad total difieren con respecto a los valores corregidos por la actividad de Co-58, en menos del 0.5 por ciento, o sea, inferiores al error cometido en la medida del Co-58 de las sondas. En consecuencia, dado el retraso en el análisis y la perturbación del cálculo que representa esta medida adicional, se efectúan las correcciones de flujo sobre los datos de actividad total de las sondas, sin que el error producido sea digno de consideración en un método rutinario.

7.5. Modo de empleo de las sondas de níquel

Como sondas se emplean trozos de una lámina de níquel purísimo BDH, de 0.2 mm de espesor de la que se cortan trozos cuadrados de 4 ó 5 mm de lado con un peso de 25-40 mgs, que se adosan a ambos extremos del vial de polietileno que contiene las muestras a irradiar.

Las sondas se irradian en posiciones longitudinales fijas con respecto al envase o lanzadera, sujetas a los extremos de tubos de irradiación de polietileno con papel adhesivo. Sin embargo, es imposible controlar su posición relativa en sentido transversal, dado que la lanzadera puede girar libremente en el interior del tubo neumático.

Después de la irradiación las sondas se decapan con una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico (20 y 2 por ciento respectivamente), se lavan con agua, se desengrasan con acetona, se secan con éter y se pesan en balanza de precisión, antes de efectuar la medida de la actividad.

La medida de la actividad se realiza con un detector de centelleo con cristal de INa(Tl) 2 x 2" y una escala rápida modelo JEN de 1 microsegundo de tiempo de resolución. Las muestras se colocan a 3 cm del cristal sobre un soporte de plástico normalizado para mantener exactamente la misma posición en todas. Como el período de semidesintegración del níquel-65 es de 2.56 horas, la hora de la medida influye apreciablemente en la actividad, siendo en todos los casos necesario efectuar la corrección de las actividades a un tiempo común.

8. CALCULO DE RESULTADOS

8.1. Correcciones necesarias

En teoría, el cálculo de resultados de análisis por activación es relativamente simple, ya que se basa en una comparación directa de la actividad de Th-233 producida en la irradiación de las muestras desconocidas, con la producida en los comparadores con una concentración conocida del torio, según la conocida fórmula de Boyd (135):

$$\frac{\text{Actividad Th-233 en muestra}}{\text{Peso Th en muestra}} = \frac{\text{Actividad Th-233 en comparador}}{\text{Peso Th en comparador}}$$

Sin embargo, en la práctica hay que efectuar un gran número de correcciones, dado que las actividades indicadas en la fórmula anterior, no son las actividades finales medidas en el aparato de medida, sino las actividades corregidas, teniendo en cuenta un gran número de factores, tales como:

- 1º Normalización a cuentas por minuto y sustracción del fondo de actividad residual de cada muestra.
- 2º Corrección por desintegración radiactiva normalizando a un tiempo común dado que el período de semidesintegración del Th-233 es de 23 minutos y las medidas se realizan necesariamente a tiempos diferentes.
- 3º Corrección por el rendimiento de la separación radioquímica
- 4º Corrección por las diferencias de flujo recibidas durante la irradiación debidas a la diferente posición ocupada por cada muestra en el reactor.

5º Corrección por las diluciones efectuadas o por la alícuota tomada para los comparadores.

Efectuadas estas correcciones se puede proceder al empleo de la fórmula, si bien hay que tener en cuenta, que a fin de obtener una buena precisión en cada análisis, se irradian y procesan varios comparadores por lo que la comparación de la actividad de las muestras se realiza con la actividad media de los comparadores.

Asimismo, hay que tener en cuenta que de cada comparador irradiado o muestra desconocida líquida, se toman varias alícuotas (en nuestro caso únicamente duplicados) que se procesan independientemente, y se miden también independientemente.

8.2. Símbolos empleados en el cálculo

Se irradian N tubos, de los cuales M son de muestras desconocidas y C de los comparadores.

De las muestras y comparadores se toman alícuotas que se procesan independientemente, determinándose su rendimiento por pesada y midiéndose su actividad varias veces a horas distintas que se anotan en los impresos existentes al efecto.

Por tanto tenemos tres jerarquías, que se indican en cada caso por los subíndices i, j, k, respectivamente que representan el número del tubo, el número del replicado correspondiente a cada tubo, y el número de la medida correspondiente a cada replicado. En la Tabla 8-I se indican los símbolos de las magnitudes usadas en el cálculo. A fin de simplificar el mismo, las actividades se suponen expresadas en cuentas por minuto, y las horas se expresan como las diferencias en minutos con relación al origen común de tiempo.

TABLA 8-I

SÍMBOLOS EMPLEADOS EN EL CÁLCULO

D A T O S	UNIDADES	SONDAS	COMPARADORES	MUESTRAS
Número de tubos irradiados	--	N	C	M = N -
Número de replicados por tubo	--	2	Jc	Jm
Número de medidas por replicado	--	3	5	5
Actividad medida	Cuentas/minuto	As(i, j, k)	Ac(i, j, k)	Am(i, j, k)
Hora medida relativa al origen común .	minutos	Ts(i, j, k)	Tc(i, j, k)	Tm(i, j, k)
Actividad residual precipitados	cuentas/minuto	-	Ar(i, j)	Ar(i, j)
Fondo instrumento de medida	cuentas/minuto	Bs	Bm	Bm
Peso de las sondas	miligramos	Ps(i, j)	-	-
Peso neto de los precipitados	miligramos	--	Pc(i, j)	Pm(i, j)
Peso teórico de los precipitados	miligramos	--	Pt	Pt
Concentración o peso comparadores	miligramos/ml	--	Cc(i)	-
Factor dilución de los comparadores ..	--	--	Dc(i, j)	-
Peso o volumen de las muestras	gr ó ml	--	-	Wm(i, j)

En el caso de las sondas o monitores de flujo, cada tubo irradiado lleva adosadas dos sondas en ambos extremos, cuya actividad se mide tres veces.

8.3. Desarrollo del cálculo

A continuación, se indica el desarrollo del cálculo matemático para la obtención de resultados, hasta obtener la fórmula general que da la concentración de la muestra problema. A efectos de simplificar la expresión del mismo, éste se indica por etapas, sustituyéndose el valor de las magnitudes ya calculadas por sus correspondientes símbolos. Se ha dividido el desarrollo del cálculo en tres partes distintas e independientes.

- a) Cálculo del factor de corrección por las diferencias de flujo en los distintos tubos irradiados.
- b) Cálculo de la actividad específica media de los comparadores
- c) Cálculo final de la concentración de elementos existentes en las muestras analizadas.

8.3.1. Cálculo del factor de corrección por flujo

La actividad $A_{s(i,j,k)}$ de una sonda, medida a una diferencia de tiempo $T_{s(i,j,k)}$ minutos del tiempo de origen común valdrá, en el tiempo origen corregida por desintegración radiactiva:

$$\frac{A_{s(i,j,k)} - B_s}{e^{-\lambda_s T_{s(i,j,k)}}} \quad [I]$$

en la que para simplificar se ha empleado λ_s como constante de semidesintegración del níquel que es igual a

$$\lambda_s = \ln 2 / T_{\frac{1}{2}}$$

siendo $T_{\frac{1}{2}}$: el período de semidesintegración del níquel igual a 153,6 minutos.

La actividad específica de la sonda (i,j) será la actividad específica de la media de las tres medidas efectuadas, y valdrá:

$$\frac{1}{3 \cdot Ps(i,j)} \sum_{k=1}^3 \frac{As(i,j,k) - Bs}{e^{-\lambda_s Ts(i,j,k)}} \quad [II]$$

El factor que nos indica el flujo neutrónica recibido por cada sonda (i,j), viene dado por la actividad específica de la sonda dividida por la actividad específica media de todas las sondas, que se toma como unidad del flujo medio recibido durante la irradiación.

La actividad específica media de todas las sondas vale:

$$\frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=2}^1 \frac{1}{3 \cdot Ps(i,j)} \sum_{k=1}^3 \frac{As(i,j,k) - Bs}{e^{-\lambda_s Ts(i,j,k)}} \quad [III]$$

Por tanto, el factor de corrección por flujo recibido por cada sonda, se obtendrá dividiendo las expresiones II y III, y el factor de corrección por flujo del tubo (i) que contiene las muestras irradiadas vendrá dado por la media aritmética de los factores de corrección de las dos sondas correspondientes a sus extremos.

$$F(i) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^3 \frac{As(i,j,k) - Bs}{e^{-\lambda_s \cdot Ts(i,j,k)}} \quad [IV]$$

De donde $F(i)$ es el factor de corrección por el flujo recibido por el tubo i . De esta forma se obtiene un factor mayor que la unidad para los tubos que hayan recibido un flujo mayor que el flujo medio del conjunto y viceversa, y este factor se empleará como un divisor al efectuar las correcciones correspondientes en el cálculo de las muestras y de los comparadores.

8.3.2. Cálculo de la actividad específica media de los comparadores

Los valores obtenidos en las medidas de actividad de los precipitados de los comparadores hay que corregirlos por desintegración a un tiempo origen común a las medidas de comparadores y muestras desconocidas. Dicha actividad corregida será:

$$\frac{Ac(i,j,k) - Ar(i,j)}{e^{-\lambda_m \cdot Tc(i,j,k)}} \quad [V]$$

Siendo para simplificar $\lambda_m = \ln 2 / T_{\frac{1}{2}}$

$T_{\frac{1}{2}}$: es el período de semidesintegración del torio igual a 23 minutos

La actividad del precipitado será la actividad media de las cinco medidas efectuadas corregidas a un tiempo común que valdrá:

$$\frac{1}{5} \sum_{k=1}^5 \frac{Ac(i,j,k) - Ar(i,j)}{e^{-\lambda_m Tc(i,j,k)}} \quad [VI]$$

Para el cálculo de la actividad específica media de los comparadores, hay que tener en cuenta: el rendimiento de la separación radioquímica que valdrá $Pc(i,j,k)/Pt$; el factor de dilución empleado $Dc(i,j)$, y la concentración del elemento en el tubo irradiado correspondiente $Cc(i)$ así como el factor de corrección por flujo para dicho tubo calculado anteriormente $F(i)$.

Por tanto, la actividad específica del comparador (i,j) expresada en cuentas por minuto por miligramo del elemento irradiado valdrá:

$$\frac{Dc(i,j) \cdot Pt}{5 \cdot F(i) \cdot Cc(i) \cdot Pc(i,j)} \sum_{k=1}^5 \frac{Ac(i,j,k) - Ar(i,j)}{e^{-\lambda_m} \cdot Tc(i,j,k)} \quad [VII]$$

La actividad específica media de los comparadores será la media aritmética de todos los comparadores procesados, cuyo número será igual al número de tubos de comparadores irradiados por el número de replicados de cada tubo, o sea, $\sigma \times Jc$. Por tanto, la actividad específica media de los comparadores en cuentas por minuto por miligramo del elemento valdrá:

$$c = \frac{1}{\sigma \cdot Jc} \sum_{i=C}^1 \sum_{j=Jc}^1 \frac{Dc(i,j) \cdot Pt}{5 \cdot F(i) \cdot Cc(i) \cdot Pc(i,j)} \sum_{k=1}^5 \frac{Ac(i,j,k) - Ar(i,j)}{e^{-\lambda_m} \cdot Tc(i,j,k)} \quad [VIII]$$

donde $F(i)$ es el factor de corrección por flujo correspondiente al tubo

(i) calculado según la expresión [IV] a partir de los datos experimentales de las sondas.

8.3.3. Cálculo de la concentración de las muestras

Las muestras se pueden irradiar bien en forma sólida o bien en solución, en ambos casos, tomando el peso o volumen de las mismas procesado en gramos o miligramos, se obtiene el resultado final en microgramos por gramo, o ml ó sea, en partes por millón indistintamente de que el problema sea sólido o líquido.

Las primeras etapas del cálculo son en esencia análogas a las de los comparadores.

La actividad media del precipitado obtenido al procesar la muestra, será la media aritmética de las cinco medidas efectuadas, después de corregidas por desintegración radiactiva a un tiempo origen común, o sea:

$$\frac{1}{5} \sum_{k=1}^5 \frac{A_m(i,j,k) - A_r(i,j)}{e^{-\lambda_m \cdot T_m(i,j,k)}} \quad [IX]$$

Actividad que corregida por el rendimiento de la separación radioquímica $P_m(i,j)/P_t$ y por el flujo recibido durante la irradiación por el tubo que la contenía, se emplea para el cálculo de la concentración del elemento en la muestra, sin más, que dividir por la actividad específica media de los comparadores, A_e , y por el volumen o peso procesado de la misma $W_{(i,j)}$.

$$\text{Conc}_{(i,j)} = \frac{200 \text{ Pt}}{Ae \cdot F_{(i)} \cdot W_{(i,j)} \cdot Pm_{(i,j)}} \sum_{k=1}^{k=5} \frac{Am_{(i,j,k)} - Ar_{(i,j)}}{e^{-\lambda_m \cdot Tm_{(i,j,k)}}} \quad [X]$$

Se multiplica por 1000 para que la concentración venga expresada en partes por millón.

Finalmente, la concentración del elemento en la muestra irradiada en el tubo (i), será la media aritmética de los valores obtenidos en los replicados de la misma, si los hay, o sea:

$$\text{Conc}_{(i)} = \frac{1}{J_m} \sum_{j=J_m}^{j=1} \frac{200 \cdot \text{Pt}}{Ae \cdot F_{(i)} \cdot W_{(i,j)} \cdot Pm_{(i,j)}} \sum_{k=1}^{k=5} \frac{Am_{(i,j,k)} - Ar_{(i,j)}}{e^{-\lambda_m \cdot Tm_{(i,j,k)}}} \quad [XI]$$

Fórmula que nos da la concentración de la muestra número (i) expresada en partes por millón, de torio o sea, microgramos de torio por gramo de mineral o mililitro de solución.

En la citada fórmula Ae y $F_{(i)}$ son los valores correspondientes a la actividad específica media de los comparadores y al factor de corrección por diferencias del flujo neutrónico recibidas durante la irradiación y vienen calculados en las expresiones [VIII] y [IV] respectivamente y que no se introducen en la fórmula general a efectos de simplificación de la misma.

8.4. Proceso electrónico de datos. Programas Calatrava

La realización práctica del cálculo no es demasiado difícil si se efectúa de un modo ordenado en forma de tabla, para lo cual se han ideado unos impresos adecuados. La parte más difícil es la corrección por desintegración radiactiva que lleva consigo el cálculo de exponenciales, y para facilitar la misma hace uso de las tablas de desintegración para el Ni-65 y Th-233 previamente calculadas por nosotros.

No obstante, teniendo en cuenta, que en un análisis de tipo normal se procesan simultáneamente 6 muestras independientes y dos comparadores por duplicado, un sencillo cálculo de los datos a manejar nos dice que estos son superiores a 250, lo que hace el proceso de cálculo muy laborioso, propenso a equivocaciones y consumidor de un tiempo muy superior al dedicado a la labor analítica propiamente dicha, aún con ayuda de máquinas de calcular eléctricas tipo oficina. Según nuestra experiencia efectuar el cálculo completo, ocupa más de una jornada laboral para dos personas bien entrenadas trabajando conjuntamente.

Para evitar estos inconvenientes se ha diseñado por el autor un programa para la ejecución de los resultados mediante cálculo electrónico, con la calculadora UNIVAC-UCT de la JEN. Este programa conocido bajo el nombre genérico de CALATRAVA, aunque se trata de un programa único, la falta de capacidad de la calculadora, ha hecho necesario subdividirlo en tres programas parciales, denominados respectivamente CALATRAVA I, II y III de acuerdo con el orden de cálculo. Cada programa imprime una tabla ordenada con los resultados del cálculo, los datos experimentales y algunos datos de resultados intermedios útiles para localizar posibles errores experimentales. Los dos primeros programas perforan una serie de fichas con los datos calculados que son necesarios para la ejecu-

ción del programa siguiente.

Los programas se han codificado empleando el lenguaje simbólico FORTRAN-II y sus misiones respectivas son:

El programa CALATRAVA-I, calcula los factores de corrección debidos a las diferencias del flujo neutrónico recibido por las distintas muestras durante la irradiación a partir de los datos experimentales de las sondas o monitores del flujo neutrónico.

El programa CALATRAVA-II, calcula las actividades específicas de los comparadores procesados obteniendo la media aritmética de los mismos a partir de los datos experimentales obtenidos para los comparadores.

Finalmente, el programa CALATRAVA-III, obtiene la concentración del elemento analizado en las muestras, expresado en partes por millón para cada muestra basándose en los datos experimentales obtenidos para cada muestra.

Un ejemplo de la presentación de los datos del programa CALATRAVA-III viene indicado en la Fig. 16.

La ejecución del cálculo analítico mediante estos programas presenta las ventajas de rapidez, precisión, imposibilidad de errores, así como el suministro de información suficiente para poder realizar estudios estadísticos del método.

Todos los resultados obtenidos en la presente memoria han sido realizados mediante cálculo electrónico.

CALCULO DE LA CONCENTRACION DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS

ELEMENTO TORIO RADIONUCLIDO TORIO-233 PERIODO SEMIDEINTEGRACION 23.00 MIN.

NUM. TUBOS IRRAD# 6 MUESTRAS POR TUBO# 1 NUM. DE MEDIDAS# 5 PESO TEORICO PRECIPITADOS# 50.00 MGS.

DATOS EXPERIMENTALES						RESULTADOS					
NUM. REFERENCIA TUBO CONTENIDO	PESO GR VOL. ML	PESO PPTO	ACT. RSD. CPM.	HORA MED.	ACTIVIDAD CPM.	REND. C/O	ACTIV. C. DECAY	ACTIV. C. REND.	ACTIV. C. FLUJO	CONTENIDO PPM.	MEDIA MUESTRA
3 MIN-P-2-1	.0973	15.10	824.0	4.0	8817.0	30.20	9017.0	29957.6	28756.2	10.81767	11.81189
				6.0	8439.0		9124.0	30212.9	29098.3	10.94637	
				9.0	7885.0		9261.0	30665.7	29534.4	11.11044	
				30.0	4869.0		9990.0	33079.5	31859.2	11.98497	
				48.0	3610.0		11836.7	39193.1	37747.3	14.20000	
4 MIN-P-2-2	.0996	9.00	184.0	7.5	3815.0	18.00	4551.0	25288.0	26537.5	9.75252	9.83922
				10.5	3582.0		4662.0	25904.6	27184.6	9.99030	
				13.5	3247.0		4600.0	25960.3	26823.2	9.85751	
				19.5	2780.0		4672.0	25906.9	27239.4	10.01047	
				37.5	1629.0		4473.0	24454.5	26082.6	9.58531	
5 MIN-P-3-3	.1021	15.10	99.0	21.0	2419.0	30.20	4368.0	14465.5	16258.1	5.82853	5.99368
				28.5	1975.0		4428.0	14463.6	16480.7	5.90835	
				34.5	1729.0		4610.0	15266.0	17157.7	6.15106	
				42.0	1389.0		4574.0	15145.7	17022.5	6.10259	
				49.5	1107.0		4480.5	14436.1	16674.7	5.97788	
6 MIN-P-3-4	.1026	4.20	60.0	22.5	682.0	12.40	1225.3	9882.2	8795.7	3.13790	3.21140
				27.0	576.0		1164.2	9308.8	8356.5	2.98123	
				36.0	505.0		1316.0	10619.7	9452.2	3.37210	
				43.5	374.0		1164.0	9393.9	8361.1	2.98285	
				58.5	300.0		1399.1	11283.7	10043.1	3.58292	
7 MIN-P-4-5	.1001	2.10	42.0	16.5	258.0	4.20	355.1	8455.9	8099.9	2.96183	2.89068
				25.5	207.0		355.0	8471.0	8115.2	2.96746	
				39.0	167.0		404.0	9680.5	9234.6	3.37677	
				51.0	115.0		339.0	8023.0	7742.7	2.83122	
				66.0	80.0		277.0	6612.0	6334.0	2.31611	
8 MIN-P-4-6	.1004	7.30	73.0	12.0	1123.0	14.60	1507.4	10325.1	10803.1	3.93848	3.80687
				15.0	993.0		1445.0	9902.0	10361.2	3.77739	
				18.0	868.0		1367.0	9367.0	9800.6	3.57303	
				24.0	803.0		1504.0	10305.0	10783.0	3.93117	
				31.5	638.0		1459.0	9999.0	10462.3	3.81425	

FIG. 16.- PRESENTACION DE LOS RESULTADOS ANALITICOS DE PROGRAMA
CALATRAVA III POR LA CALCULADORA ELECTRONICA UNIVAC-UCT.

ANALITICO.

El presente capítulo se dedica en primer lugar a presentar los resultados obtenidos en los análisis de numerosas muestras de minerales y soluciones procedentes de plantas de tratamiento de minerales de uranio. Se describen las características y procedencia de las muestras analizadas, y se describe la forma de presentación de los resultados con sus correspondientes límites de confianza calculados con arreglo a las normas ASTM.

A partir de los resultados obtenidos se determinan las tres magnitudes que definen cualquier método analítico: precisión, exactitud y sensibilidad.

Para el estudio de la precisión del método se ha aplicado la técnica estadística del análisis de varianza de los resultados obtenidos, clasificados con arreglo a dos causas de variación independientes. Ello ha permitido obtener las desviaciones típicas de cada causa de variación independiente (entre medidas y entre muestras). Los resultados obtenidos en los análisis de varianza se han aplicado para realizar un estudio estadístico del método que comprende a) Determinar si existe una causa de variación real entre muestras, mediante la dócima de significación o hipótesis nula, b) Comparación de las precisiones de los análisis de minerales y de soluciones, mediante una prueba t de "student", c) Comparación de los resultados de los análisis directo e indirecto, mediante la prueba t de "student" d) Estudio de la precisión de los esquemas analíticos posibles para elegir el más adecuado y e) Selección del número óptimo de comparadores a procesar.

La exactitud del método analítico se ha comprobado de dos modos diferentes:

- a) por comparación de los resultados obtenidos mediante análisis por activación con los obtenidos para las mismas muestras mediante métodos químicos y colorimétricos y,
- b) mediante el análisis de dos minerales patrón del U.S. Geological Survey, un granito (G-1) y una diabasa (W-1) cuyo contenido de torio ha sido analizado y contrastado por numerosos laboratorios internacionales.

Finalmente, se estudia la sensibilidad del método a partir de los datos de actividad específica de los comparadores, calculándose la cantidad mínima detectable de torio en las condiciones empleadas.

9.1. Resultados obtenidos

El método descrito se ha aplicado para la determinación de trazas de torio en minerales de uranio y en soluciones procedentes de plantas de tratamiento de minerales de uranio. En la Tabla 9-I vienen indicados las diversas muestras analizadas, junto con su procedencia y contenido de uranio de las mismas, así como la referencia empleada para su identificación en el resto de la memoria.

La mayoría de los minerales analizados, son minerales patrón de uranio, de diversas procedencias preparados y analizados por la División de Química de la JEN para su uso como patrones de uranio por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) con Sede en Viena (Austria). Asimismo, se han analizado una serie de minerales sólidos y soluciones procedentes del ciclo de fabricación de la Fábrica de Uranio (Versuchsanlage für Uranersverarbeitung) de Ellweiler Alemania, con el fin de

obtener un balance completo del torio en el proceso de fabricación de uranio, con vistas a la recuperación del ionio (Th-230) como subproducto.

Cada una de las muestras se han analizado independientemente en distintos días un número de veces que oscila entre 4 y 8, efectuándose cinco medidas de la actividad para cada muestra procesada. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla -9-II indicándose las medias totales en microgramos de torio por gramo de sólido o por mililitro de solución respectivamente para cada muestra analizada.

Los resultados individuales de cada medida de la actividad efectuada, así como las medias parciales de cada análisis, vienen indicadas en el Apéndice C y se han calculado mediante elaboración electrónica de los datos experimentales en la calculadora electrónica UNIVAC-UCT con los programas CALATRAVA, según se indicó anteriormente. Dichos datos son necesarios para el cálculo de los datos estadísticos del método.

El método analítico utilizado ha sido el descrito en la presente memoria de análisis por activación directo sin tratamiento previo de las muestras antes de la irradiación. Unicamente en dos casos, los minerales M-28 y OIEA-2, además del método directo se ha empleado un método indirecto con ataque del mineral y separación previa del torio, antes de la irradiación, a efectos de comparar los resultados obtenidos por ambos métodos.

Los límites de confianza de la media indicados en la Tabla 9-II se han calculado para un nivel de probabilidad del 95 por ciento con arreglo a las normas ASTM, de la American Society of Testing Materials, en función de la desviación típica y del número de observaciones, para datos obtenidos mediante una clasificación jerárquica típica (136).

TABLA 9-I

CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS.

Referen- cia	Tipo	Descripción y procedencia	Contenido uranio % U_3O_8
OIEA-1	Mineral	Patrón Torbenita (España)	0.31 %
OIEA-2	Mineral	Patrón Torbenita (Australia)	0.48 %
OIEA-3	Mineral	Patrón Carnotita (Estados Unidos)	0.41 %
OIEA-4	Mineral	Patrón Uraninita (Australia)	0.37 %
M-28	Mineral	Patrón "La Virgen" varias espe- cies (España)	0.058 %
ALEM-1	Mineral	Mineral de partida para el ata- que (Ellweiler, Alemania)	0.306 %
ALEM-2	Sólido	Residuo del ataque ácido (Ellweiler)	0.004 %
ALEM-3	Solución	Licor para alimentación de la colum- na de intercambio iónico (Ellweiler)	1.06 g/l
ALEM-4	Solución	Efluentes de la columna al principio de la fijación (Ellweiler)	0.004 g/l
ALEM-5	Solución	Efluentes de la columna a media fija- ción (Ellweiler)	0.003 g/l
ALEM-6	Solución	Efluentes de la columna al final de la fijación (Ellweiler)	0.002 g/l
ALEM-7	Solución	Eluido de la columna antes de la re- generación (Ellweiler)	15.96 g/l
ALEM-8	Sólido	Torta de precipitación del hierro al ajustar el pH (Ellweiler)	12.02 %
ALEM-9	Mineral	Mineral de Menzenschwand (Alemania).	0.851 %

TABLA 9-II

RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO EN
MINERALES Y SOLUCIONES DE URANIO

Ref ^a mue- stras	Tipo	Nº análi- sis	Nº me- didas	Media ppm	Límites confianza 95 % ppm	% Observac.
OIEA-1	Mineral	5	25	8,80	$\pm 0,18$	2,1
OIEA-2	"	5	25	7,57	$\pm 0,21$	2,8 M. Directo
OIEA-2	"	5	25	7,90	$\pm 0,29$	3,7 M. Indirec.
OIEA-3	"	7	35	3,46	$\pm 0,10$	2,9
OIEA-4	"	6	30	4,09	± 0.094	2,3
M-28	"	8	40	8,92	± 0.19	2,1 M. Directo
M-28	"	6	30	9,26	± 0.22	2,4 M. indirect.
ALEM-1	"	4	20	10,63	± 0.30	2,8
ALEM-2	Sólido	4	20	7,57	± 0.17	2,3
ALEM-3	Solución	6	30	1,86	± 0.02	1,2
ALEM-4	"	4	20	0,094	± 0.002	2,2
ALEM-5	"	4	20	2,27	± 0.03	1,4
ALEM-6	"	6	30	1,58	± 0.03	1,9
ALEM-7	"	4	20	2,35	± 0.04	1,7
ALEM-8	Sólido	5	25	98,53	± 0.97	1,0
ALEM-9	Mineral	4	20	5,15	± 0.096	1,9

9.2. Estudio estadístico del método. Determinación de la Precisión

9.2.1. Análisis de varianza

La precisión del método analítico se puede estimar a partir de las desviaciones típicas de los resultados obtenidos. Durante la ejecución de los análisis los resultados obtenidos están sujetos a numerosas causas de error. Dado el planteamiento de los mismos, las causas de error se pueden clasificar jerárquicamente en dos grandes causas de variación independientes, los errores entre muestras y los errores entre medidas.

Entre los errores entre muestras se pueden citar como más importantes:

- a) Errores debidos a diferencias de flujo neutrónico
- b) Errores cometidos en la determinación de la actividad específica de los comparadores.
- c) Errores de pesada de las muestras y de los precipitados finales.

Todos estos errores acumulados forman las causas de variación entre muestras y dado el planteamiento de los análisis no pueden distinguirse entre sí.

Los errores entre medidas, dentro de las muestras analizadas son completamente independientes de los anteriores, y como causas de error más importantes entre medidas se pueden citar las siguientes:

- a) Error estadístico de la medida de la actividad, propio de la naturaleza estadística del fenómeno de la radioactividad.
- b) Errores en el cómputo del tiempo de medida

- c) Posibles pérdidas entre las medidas de la cantidad de sustancia radiactiva a medir.
- d) Diferencias de posición de la muestra durante la medida
- e) Variaciones en el equipo electrónico utilizado en la medida.

La desviación típica o su cuadrado la varianza de una serie de resultados es una medida de la precisión de estos resultados, y engloba todas las causas de error enunciadas. El análisis de varianza, permite separar y estimar la varianza de cada una de las causas de variación independientes. Es decir, en nuestro caso, se trata de determinar cuál es la contribución de los errores entre medidas y la contribución de los errores entre muestras al error total, contribución que vendrá dada por los valores de sus correspondientes varianzas.

En el Apéndice D vienen con todo detalle los resultados obtenidos al aplicar la técnica estadística del análisis de varianza a los resultados de los análisis de torio en todas las muestras de minerales y soluciones de uranio analizadas. En la Tabla -9-III se recoge un resumen de los resultados indicándose las desviaciones típicas entre muestras, entre medidas y total, de todas las muestras, expresadas en tantos por ciento para su homogeneización a efectos comparativos. En dicha tabla, se han agrupado los datos correspondientes al análisis de minerales y sólidos por un lado, frente a los correspondientes al análisis de soluciones, ya que ambos grupos muestran claras diferencias en la precisión. Asimismo, se indica la media de las desviaciones típicas para cada grupo, junto con la desviación típica de dicha media y el error probable en función del número de datos.

TABLA 9-III

ANALISIS DE VARIANZA DE LOS RESULTADOS ANALITICOS

MINERALES

Referencia muestra	Desviaciones típicas relativas en %		
	Entre muestras	Entre medidas	Total
ALEM-1	5.9	2.7	5.9
ALEM-2	5.1	1.5	4.8
OIEA-1	4.1	3.2	4.9
OIEA-2	5.7	4.0	6.6
OIEA-3	7.9	4.1	8.4
OIEA-4	4.5	5.7	6.1
M-28 (O)	6.2	3.0	6.6
M-28 (I)	4.5	4.6	6.3
Precisión media	5.31	3.39	5.94
Desviación típica de la media	± 1.23	± 1.30	± 1.30
Error probable	± 1.00	± 1.06	± 1.06

SOLUCIONES

ALEM-3	2.55	1.82	2.99
ALEM-4	2.94	3.46	4.36
ALEM-5	1.42	0.64	1.42
ALEM-6	5.46	1.27	5.21
ALEM-7	3.47	1.56	3.47
Precisión media	3.17	1.75	3.49
Desviación típica de la media	± 1.33	± 0.94	± 1.30
Error probable	± 1.85	± 1.31	± 1.80

9.2.2. Prueba F de comparación de varianzas

La prueba F de comparación de varianzas o dódima de significación se ha empleado para determinar si las variaciones entre muestras son reales, o sea si las variaciones observadas entre ellas se deben exclusivamente a las variaciones entre medidas. Normalmente esta prueba se realiza por comparación directa de las varianzas, no obstante en nuestro caso presenta más garantías estadísticas la comparación directa de los cuadrados medios mediante una prueba F, como se explica con más detalle en el apéndice E donde se realiza la aplicación de la prueba F a los resultados del análisis de varianzas de las muestras analizadas, por comparación de los valores de la dódima de significación y con los valores teóricos concluyéndose que en todos los casos existen variaciones reales entre las muestras, y que las diferencias observadas entre ellas no son imputables únicamente a las variaciones entre medidas.

9.2.3. Comparación de medias . Prueba t de "student"

La comparación de medias se realiza mediante una prueba t de "student". En el apéndice E se indica someramente la forma práctica de aplicar la prueba t de student. En nuestro caso la hemos aplicado a dos casos distintos:

- a) la comparación de las precisiones medias del método analítico aplicado a muestras sólidas y aplicado a soluciones.
- b) la comparación de los resultados obtenidos sobre las mismas muestras por análisis directos y por análisis indirectos.

Comparación de la precisión media

Hemos visto en el apartado anterior que la precisión del método analítico parece ser esencialmente distinta, cuando el método se aplica a minerales, que cuando se aplica a soluciones, lo que se deduce a los valores de las desviaciones típicas medias obtenidas en los análisis de ambos tipos de muestras (cf. Tabla 9-III). Para conocer si esta diferencia es estadísticamente significativa, se realiza la prueba t de "student" cuyo desarrollo viene recogido en la Tabla 9-IV, en la que se ha aplicado la comparación de las desviaciones típicas medias relativas, entre muestras, entre medidas y total de ambos tipos de análisis de minerales y soluciones. Las conclusiones recogidas en la citada Tabla 9-IV, indican que hay diferencias significativas en la precisión total, y en la precisión entre muestras cuando el método se aplica a un tipo de muestras distinto (minerales o soluciones), mientras que no existen datos suficientes para decidir si hay diferencias significativas de la precisión entre medidas para el análisis de ambos tipos de muestras.

El hecho de que la precisión total y entre muestras sea mayor en el análisis de soluciones puede interpretarse en el sentido de que las correcciones por flujo son más efectivas en el caso de líquidos que en el de sólidos, por la distribución más homogénea de las mismas en el tubo de irradiación.

Comparación de los resultados de los análisis directo e indirecto

Como se ha dicho anteriormente, en las muestras sólidas referencias M-28 y OIEA-2 se han determinado las concentraciones de torio por dos métodos analíticos esencialmente distintos.

TABLA 9-IV

DESVIACIONES TÍPICAS DEL MÉTODO ANALÍTICO. COMPARACION DE MEDIAS ENTRE LOS ANALISIS DE MINERALES Y SOLUCIONES

	ENTRE MUESTRAS		ENTRE MEDIDAS		TOTAL	
	Minerales	Soluc.	Minerales	Soluc.	Minerales	Soluc.
Desviac. típica media relativa	5.31	3.17	3.39	1.75	5.94	3.49
Desviac. típica de la media ..	1.23	1.33	1.30	0.94	1.30	1.30
Error probable (L. C 0.95) ...	1.00	1.85	1.06	1.31	1.06	1.80
Número de datos	9	5	9	5	9	5
Diferencia de medias	2.14		1.64		2.45	
Grados de libertad totales ...	12		12		12	
Factor t calculado	3.068		2.458		3.375	
Valores teóricos del factor t para 12 grados de libertad.	1.179 3.055	{ 0.95 } { 0.99 }	2.179 3.055	{ 0.95 } { 0.99 }	2.179 3.055	{ 0.95 } { 0.99 }
Conclusiones	Hay diferencia significativa	No hay datos suficientes para decidir	Hay diferencia significativa			

Además del método de análisis directo que describimos en esta memoria, se ha realizado un análisis indirecto, con separación de torio, previa a la irradiación, determinando el rendimiento del torio en la separación mediante el empleo de trazador radiactivo de torio-234, irradiación y determinación directa del torio por activación en alfacontas de la solución purificada de torio. La principal ventaja de este método es que la ausencia de premuras de tiempo permite realizar un ataque a fondo del mineral por disgregación del mismo con peróxido de sodio en crisol de níquel durante el tiempo necesario, lo cual en principio ofrece más garantías que el ataque empleando la bomba Parr. Si los resultados obtenidos por ambos procedimientos coinciden estadísticamente ello será una confirmación directa de la eficiencia del ataque mediante la bomba Parr y en general del método establecido. Los resultados obtenidos por ambos métodos vienen indicados en las Tablas 3 y 4 del Apéndice C.

El desarrollo de la comparación de los resultados medios obtenidos por ambos métodos mediante una prueba t de "student" vienen indicados en la Tabla 9-V. Previamente se ha realizado una prueba F o de razón de varianzas, para demostrar que la precisión de ambas series de datos es estadísticamente la misma, con resultados positivos. De la prueba de Student se puede deducir claramente que en ambas muestras la t calculada es menor que los valores teóricos para los grados de libertad asociados con ambas series de datos, para los niveles de probabilidad del 95 y 99 por ciento y por tanto, ambas medias son estadísticamente las mismas, es decir, los resultados de la concentración de torio obtenidos por los métodos directo e indirecto son el mismo. Ello como se dijo anteriormente es una confirmación de la eficiencia del ataque de la bomba Parr para este tipo de minerales.

TABLA 9-V

COMPARACION DE LOS METODOS ANALITICOS DIRECTO E INDIRECTO

	Mineral "La Virgen", refa M-28		Mineral Patron Refa OIEA-2	
	Met. directo	Met. indirecto	Met. directo	Met. indirecto
Conc. media de torio (ppm)	8.92	9.26	7.57	7.90
Desviación típica	0.58	0.57	0.49	0.68
Número de muestras	8	6	5	5
Diferencia medias	0.34			0.33
Factor t calculado	1.07			0.797
Grados libertad totales	12			8
Factor <u>t</u> teórico para 0.95	2.179			2.306
Factor <u>t</u> teórico para 0.99	3.055			3.355
Conclusiones	No hay diferencias significativas entre las concentraciones.		No hay diferencias significativas entre las concentraciones.	

9.2.4. Precisión de los posibles esquemas analíticos

Una vez efectuado el análisis de varianza se puede determinar la precisión de cualquier esquema analítico posible, conociendo los valores de las varianzas de cada causa de variación. En nuestro caso se nos plantearía el problema de conocer si la precisión de la media total es mejor efectuando análisis de muchas muestras y midiendo cada muestra, por ejemplo, dos veces, o tomar pocas muestras y efectuar varias medidas de cada muestra. El conocimiento de las varianzas de cada causa de variación nos permite resolver este problema fácilmente. En efecto, la desviación típica del resultado medio, de una serie de determinaciones tomando \underline{n} muestras y efectuando \underline{m} medidas de cada muestra valdrá (137).

$$\sigma_t = \sqrt{\frac{\sigma_{1m}^2}{n} + \frac{\sigma_m^2}{m}}$$

Siendo σ_{1m}^2 la varianza entre muestras y σ_m^2 la varianza entre medidas.

De acuerdo con esta fórmula se ha realizado el cálculo de la precisión del esquema analítico para el caso más desfavorable de análisis de minerales, cuyas varianzas son mayores que las del análisis de soluciones, para todos los esquemas analíticos posibles, procesando de 1 a 10 muestras independientes, y realizando de 1 a 10 medidas de la actividad por muestra procesada.

Los resultados obtenidos vienen indicados en la Tabla 9-VI, expresados en tanto por ciento, en forma de una tabla de doble entrada. En la Fig. 17 vienen representados estos datos, tomando en ordenadas la precisión obtenida en tanto por ciento y en abcisas el número de medidas por muestra, resultando una familia de curvas, representando cada una, el número de muestras analizadas.

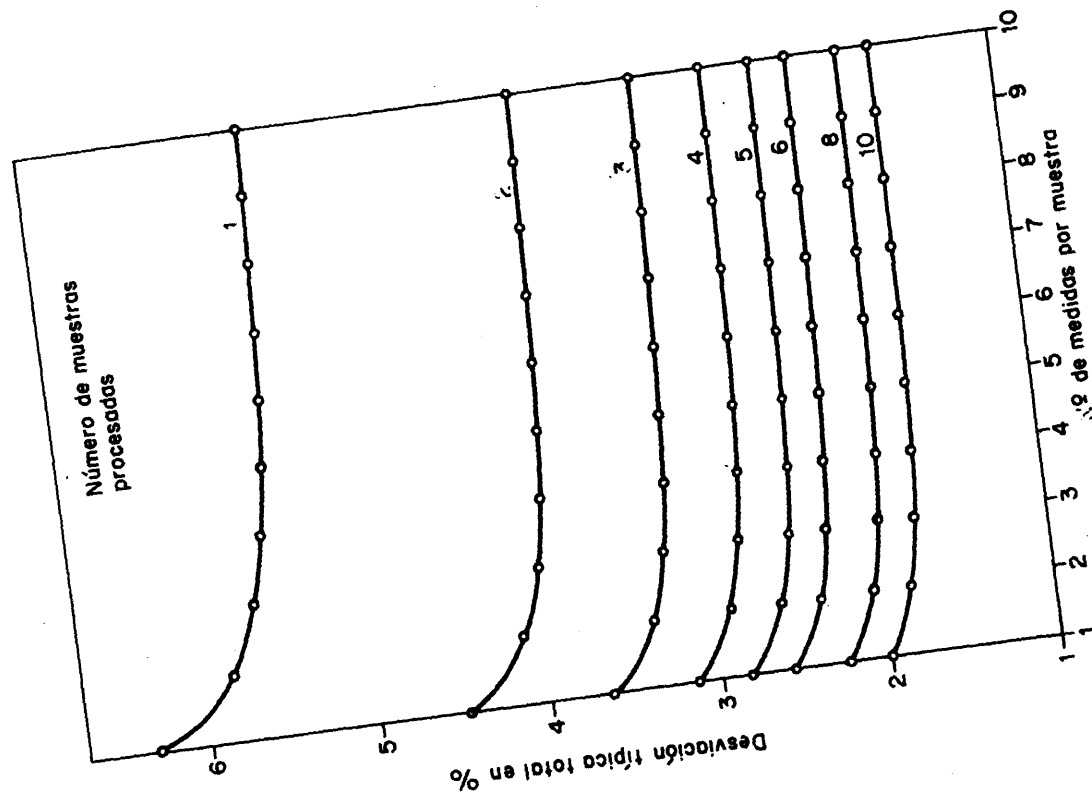


FIG.17.- PRECISION TOTAL DEL ESQUEMA ANALITICO DE LAS MUESTRAS.

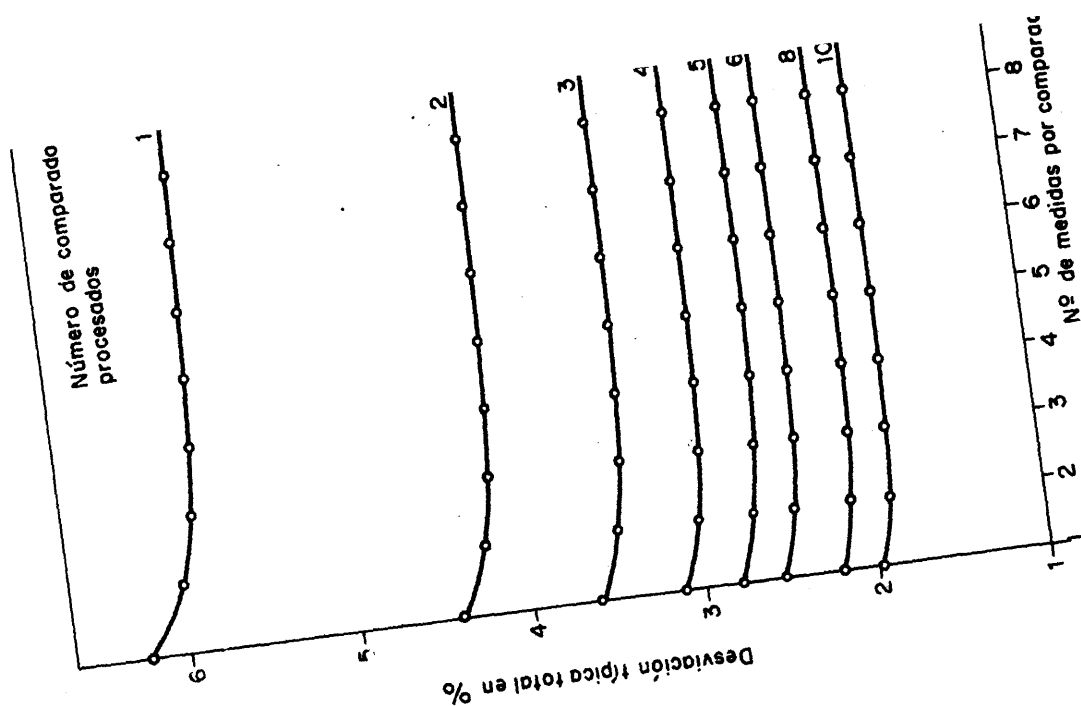


FIG.18.- PRECISION TOTAL DEL ESQUEMA ANALITICO DE LOS COMPARACIONES.

TABLA 9-VI

PRECISION DE LA MEDIA EN FUNCION DEL NUMERO DE MUESTRAS Y DEL NUMERO DE MEDIDAS POR MUESTRA.

Desviaciones típicas expresadas en tanto por ciento

	Desviaciones típicas expresadas en tanto por ciento									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
nº medidas nº muestras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	6.30	5.83	5.66	5.58	5.52	5.48	5.46	5.45	5.43	5.42
2	4.46	4.12	4.00	3.94	3.91	3.88	3.86	3.85	3.84	3.83
3	3.64	3.36	3.27	3.22	3.19	3.17	3.15	3.14	3.13	3.13
4	3.15	2.91	2.83	2.79	2.76	2.74	2.73	2.72	2.71	2.71
5	2.82	2.61	2.53	2.49	2.47	2.45	2.44	2.43	2.43	2.42
6	2.57	2.38	2.31	2.28	2.25	2.24	2.23	2.22	2.21	2.21
7	2.38	2.20	2.14	2.10	2.08	2.07	2.06	2.06	2.05	2.05
8	2.23	2.06	2.00	1.97	1.95	1.94	1.93	1.92	1.92	1.91
9	2.10	1.94	1.89	1.86	1.84	1.83	1.82	1.81	1.81	1.80
10	1.99	1.84	1.79	1.76	1.75	1.73	1.73	1.72	1.72	1.71

De la simple inspección de las curvas resulta claro que la precisión del esquema depende primordialmente del número de muestras tomadas, y que el número de medidas por muestra no influye prácticamente nada a partir de tres medidas. Es por consiguiente prácticamente inútil efectuar más de tres medidas por muestra a efectos de aumentar la precisión del resultado final, y resulta mucho más conveniente analizar una muestra más.

También se puede observar, que cuando el número de muestras es pequeño se incrementa considerablemente la precisión del mismo, al efectuar el análisis de una muestra adicional, pero al aumentar este número, el aumento de precisión se hace cada vez menor, con cada muestra adicional.

Con estos datos y teniendo en cuenta el tiempo y el esfuerzo, que representan tanto los análisis como las medidas, se puede elegir el esquema más económico y de menos esfuerzo más conveniente para la precisión que se desee obtener.

9.2.5. Elección del número óptimo de comparadores a procesar

A fin de elegir el número óptimo de comparadores a procesar en cada análisis se ha realizado un estudio estadístico de los resultados, análogo al efectuado con las muestras y cuyos detalles no se incluyen aquí a fin de no alargar el texto, dando únicamente los resultados finales y las conclusiones obtenidas.

En general en cada uno de los análisis realizados, se han obtenido cuatro precipitados de comparadores, cada uno de los cuales se ha medido cinco veces distintas. Con los resultados de los comparadores obtenidos en más de 25 análisis distintos, expresados en cuentas

por minuto por microgramo de torio se han realizado análisis de varianza, mediante el programa Varianza-II, para obtener las varianzas entre medidas y entre muestras de cada análisis en particular.

Los resultados obtenidos muestran que la desviación típica relativa media entre medidas es del 2.42 por ciento y muestra una gran precisión, mientras que la desviación típica relativa media entre muestras es del 5.74 por ciento, aunque presentando una precisión muy escasa dada la gran oscilación de los valores de las mismas en los distintos análisis.

La aplicación de la prueba F o d^ocima de significación mostró que en todos los casos hay variaciones reales entre muestras que no pueden ser atribuidas a la variación entre medidas.

Finalmente, se ha estudiado la precisión de los posibles esquemas analíticos con distinto número de comparadores procesados, a fin de elegir aquel que con un esfuerzo mínimo conduzca a una precisión mayor. De acuerdo con la fórmula dada se ha estudiado la precisión de la medida de la actividad específica de los comparadores procesando de 1 a 10 comparadores y efectuando de 1 a 10 medidas de cada comparador. Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la Fig. 18 y son similares a los obtenidos con las muestras. Como en el caso de las muestras se observa claramente que la precisión del esquema depende primordialmente del número de muestras procesadas y que el número de medidas por muestra influye en menor proporción y prácticamente nada a partir de la tercera medida.

De la gráfica se deduce claramente que el esquema efectuado de procesar 4 comparadores con 5 medidas por comparador procesado presenta una desviación típica relativa del 2.92 por ciento y requiere en total

20 medidas de la actividad de los comparadores. En cambio un esquema más preciso y que requiere un menor número de medidas sería el procesar 6 comparadores efectuando 3 medidas por comparador, que presenta una desviación típica relativa del 2.41 por ciento y que requiere 18 medidas.

Indudablemente un esquema aún mejor en cuanto a precisión y a número de medidas sería el procesar 10 comparadores efectuando una sola medida de cada uno de ellos, cuya desviación típica relativa sería del 1.97 por ciento, pero ello no es recomendable porque el efectuar tres medidas a distintos tiempos nos permite comprobar que la actividad es debida exclusivamente al Th-233 y la ausencia de contaminantes accidentales, que de otra forma podrían pasar completamente desapercibidas. Por otra parte, el aumentar tanto número de comparadores procesados, crea complicaciones en cuanto a trabajo experimental y aumenta el tiempo del análisis en mayor proporción, debido a pesadas adicionales, aumento del número de sondas a medir, etc. que no compensan en cuanto a aumento de precisión conseguido. Es decir, las consideraciones estadísticas son sólo una más a tener en cuenta al plantear el esquema analítico óptimo.

9.3. Exactitud del método

La exactitud del método, o sea, la ausencia de errores sistemáticos por exceso o por defecto que conduzcan a resultados más altos o bajos que los reales se ha comprobado de dos formas distintas:

- a) Comparación de los resultados obtenidos por nuestro método con los obtenidos para las mismas muestras que otros métodos analíticos.
- b) Análisis de muestras de minerales patrón cuyo contenido de trazas de torio sea perfectamente conocido.

Este segundo procedimiento ofrece más garantías que el primero, ya que la comparación de resultados con otro método que pueda estar a su vez afectado de errores sistemáticos no es muy satisfactoria.

En primer lugar los resultados de las determinaciones de torio en minerales de uranio y en soluciones conteniendo uranio, por el método de análisis por activación se han comparado con los resultados obtenidos para las mismas muestras mediante un método colorimétrico de determinación de torio, empleando arsenazo III como agente de desarrollo del color (138). El método ha sido desarrollado por la Sección de Análisis de la División de Química Analítica de la JEN que se ha encargado de la realización de los análisis. En la Tabla 9-VII se comparan los resultados obtenidos por ambos métodos, incluyéndose también los resultados obtenidos para algunas muestras por determinación colorimétrica de torio, en alícuotas de soluciones del método radioquímico de determinación de ionio (Th-230) en dichas muestras. Asimismo, se recogen algunos resultados obtenidos por análisis por activación de torio según el Profesor Born de la Universidad de Munich (Alemania) (118).

Se puede observar que en general la concordancia de los resultados es aceptable, si bien en ciertas muestras especialmente en minerales, los resultados obtenidos por métodos colorimétricos son más altos que los obtenidos por activación, lo cual puede atribuirse a posibles contaminaciones con trazas de torio existentes en los reactivos, una de las dificultades clásicas de la determinación de trazas de elementos por métodos convencionales.

En segundo lugar se han analizado por el método descrito en la presente memoria dos minerales patrón suministrados por el U.S. Geological Survey del Departamento del Interior de los Estados Unidos. El contenido de torio de estos minerales, del orden de partes por millón se conoce

TABLA 9-VII

COMPARACION DE LOS RESULTADOS DE ANALISIS POR ACTIVACION CON LOS
OBTENIDOS POR OTROS METODOS ANALITICOS

RESULTADOS EXPRESADOS EN PARTES POR MILLON			
Referencia muestras	A. activación media	M. colorimé- tricos, media	Otros métodos
OIEA-1	8,8 \pm 0,5	9,0 \pm 0,5	10,5 \pm 1,0 (A)
OIEA-2	7,9 \pm 0,4	10,5 \pm 0,2	10,1 \pm 0,2 (A)
OIEA-3	3,5 \pm 0,3	5,1 \pm 0,2	4,4 \pm 0,1 (A)
OIEA-4	4,1 \pm 0,3	7,4 \pm 0,3	4,7 \pm 0,1 (A)
M-28	9,3 \pm 0,4	11,0 \pm 0,1	12,3 \pm 0,2 (A)
ALEM-1	10,6 \pm 0,5	11,8 \pm 0,2	10,6 (B)
ALEM-2	7,6 \pm 0,4	11,7 \pm 0,7	8,1 (B)
ALEM-3	1,9 \pm 0,1	1,8 \pm 0,2	
ALEM-4	0,09 \pm 0,003	0,08 \pm 0,005	
ALEM-5	2,3 \pm 0,05	2,7 \pm 0,1	
ALEM-6	1,6 \pm 0,03	1,8 \pm 0,03	
ALEM-7	2,3 \pm 0,1	2,3 \pm 0,1	
ALEM-8	98,5 \pm 2,5	80,0 \pm 2,0	
ALEM-9	5,2 \pm 0,3	5,4 \pm 0,6	

(A) Determinación colorimétrica sobre alícuotas del método de determinación de ionio (138).

(B) Análisis por activación según el Prof. Born, Munich (Alemania) (118).

exactamente por haber sido analizado por diversos métodos por numerosos laboratorios y existiendo valores recomendados por el citado Organismo para su empleo como patrones analíticos en el control de los métodos de determinación de trazas de elementos en minerales y rocas. Si bien es cierto que ambos minerales, el granito G-1 y la diabasa W-1, contienen uranio sólo en el orden de trazas, ello no presenta inconveniente en cuanto a la demostración de la exactitud de los resultados del método analítico.

En la Tabla 9-VIII se comparan los valores obtenidos en las determinaciones de torio en análisis por activación, en los minerales patrón G-1 y W-1, con los valores del contenido de torio de los mismos recomendados por el U.S. Geological Survey (139), observándose que existe una concordancia excelente, lo cual es una prueba de la exactitud del método dentro de un margen de concentraciones muy amplio de 1 a 50 partes por millón.

9.4. Sensibilidad

La sensibilidad del método analítico, definida como la mínima cantidad en peso del elemento torio, que durante la irradiación produce una actividad de Th-233 suficiente para ser medida con una precisión aceptable, depende de un gran número de factores. Entre los más importantes desde el punto de vista práctico están los siguientes:

- 1º Características nucleares del torio-232, como sección eficaz de activación y abundancia isotópica, que son constantes invariantes.
- 2º Características nucleares del isótopo radiactivo producido, el Th-233 como su período de semidesintegración y tipo de energía de las radiaciones que aunque también son constantes, influyen

TABLA 9-VIII

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANALISIS POR ACTIVACION DE LOS MINERALES
PATRON G-1 Y W-1 DEL U.S. GEOLOGICAL SURVEY

Muestra	Resultados Th en microgramos/g				Media	Valor reco mendado
G-1	53.2	49.5	47.6	53.8		
	53.8	50.6	50.3	54.0		
	54.2	51.8	50.6	54.1		51.1 (A)
	53.7	50.6	49.5	54.0	52.0	52 (B)
W-1	2.44	2.59	2.53	2.72		
	2.43	2.59	2.63	2.78		
	2.59	2.65	2.85	2.85		
	2.76	2.66	2.96	2.89		
	2.66	2.71	2.72	2.91		2.5 (A)
	2.58	2.64	2.75	2.83	2.70	2.4 (B)

(A) Valor obtenido por el Prof. Born de Munich por análisis por activación. Referencia nº (119).

(B) Valor recomendado por el U.S. Geological Survey, tomando en consideración los análisis por diversos métodos. Referencia (139).

en la sensibilidad al condicionar el tiempo de irradiación y la medida de la actividad.

- 3º Condiciones experimentales empleadas como tiempo de irradiación, flujo de neutrones durante la misma, tiempo transcurrido entre la irradiación y la medida, rendimiento de la separación química, eficiencia de la medida, fondo del instrumento de medida, etc.

Por tanto la sensibilidad teórica se puede calcular a partir de la fórmula general de activación, aunque con un amplio margen del error, debido a la imprecisión del valor de algunas de las magnitudes citadas como flujo de neutrones y eficiencia del detector.

Sin embargo, un dato más real y mucho más interesante es la sensibilidad práctica que se puede conocer fácilmente a partir de los datos de la actividad específica del comparador obtenida en la realización de los análisis, en la cual ya están incluidas la influencia de todos los datos reseñados anteriormente.

En la Tabla 9-IX se recogen algunas de las actividades específicas de los comparadores obtenidas en los análisis efectuados en condiciones de irradiación, y medida normalizadas que son las siguientes:

Irradiación: 5 minutos en el tubo neumático del reactor JEN-1 operando a una potencia de 2 MW.

Medida : En tubo Geiger Müller de halógenos, tipo ventana final, situando la muestra a 2 cm de la ventana.

Tiempo de desintegración: 1 hora después del fin de la irradiación.

Las actividades vienen expresadas en cuentas por minuto por microgramo de torio y se puede observar en la Tabla 9-IX, que la acti-

vidad media en las irradiaciones es del orden de las 23.000 cpm por miligramo de torio, debiéndose las oscilaciones que presentan a diferencias incontrolables en las condiciones experimentales, como posición en el tubo neumático, variaciones en la potencia de operación, etc.

Dado que el fondo del instrumento de medida es de 35 cuentas por minuto, si consideramos como actividad mínima detectable con precisión una actividad de 500 cpm (unas 15 veces mayor que el fondo que se puede medir con una precisión del 4,5 por ciento) dicha actividad corresponde a un peso de 0,02 microgramos de torio, que es la mínima cantidad de torio detectable en las condiciones normalizadas indicadas anteriormente.

Por tanto irradiando muestras de un gramo la sensibilidad del método es de 0,02 microgramos de torio por gramo de muestra, que es superior que la de los métodos clásicos.

TABLA 9-IX

ACTIVIDADES ESPECIFICAS DE LOS COMPARADORES OBTENIDAS EN IRRADIACIONES
DE 5 MINUTOS

Resultados en cuentas por minuto por microgramo de torio-232

Referencia irradiación	Actividad específica	Referencia irradiación	Actividad específica
N-65-7	23.520	M-66-2	21.670
N-65-8	19.741	M-66-2	21.917
F-66-1	26.648	M-66-3	22.490
F-66-2	27.708	M-66-4	23.402
F-66-4	25.942	M-66-5	27.320
F-66-5	25.124	M-66-6	18.196
F-66-6	19.161	M-66-7	20.971

Media 23.129 CPM por microgramo de Th-232

Sobre el método analítico

- 1ª.- El método de análisis por activación neutrónica es el más adecuado para la determinación de trazas de torio en minerales, por sus características de sensibilidad y ausencia de contaminaciones, como se deduce de la revisión bibliográfica efectuada de los métodos de determinación de trazas de torio existentes y de sus sensibilidades potenciales (cf. 2.5)
- 2ª.- Dentro de los métodos posibles de análisis por activación se ha elegido como más apropiado un método directo sin tratamiento de las muestras previo a la irradiación, y efectuando el aislamiento químico y la medida de la actividad del isótopo torio-233, de 23 minutos de período de semidesintegración, como resultado del estudio crítico de las ventajas e inconvenientes de los diversos métodos posibles (cf. 3.3)
- 3ª.- Como una consecuencia inmediata del método elegido se deduce que el método de separación química de torio empleado debe ser rápido, de alto rendimiento en torio, y muy selectivo respecto a las posibles impurezas, químicas y radioquímicas.

Sobre el método de separación radioquímica

- 4ª.- Se propone un método de separación radioquímica de torio muy apropiado para cumplir las premisas anteriores, (cf. 5.5) ya que permite recuperar torio con alto rendimiento químico y radioquímico, debido a que no hay retención del mismo en la columna de resina aniónica en medio clorhídrico (cf. Fig. 6), y su precipitación como fluoruro y oxalato es cuantitativa (cf. 5.6. y 5.3.1.2), lo mismo que la extracción con óxido de mesitilo (cf. 5.3.1.2). Todas estas operaciones son además rápidas.

- 5ª.- La retención del torio en columnas de resina aniónica en medio NO_3H 7 N, aunque es muy específica, conduce a rendimientos muy bajos del isótopo torio-233 por las siguientes razones: a) prolongarse excesivamente su purificación sobre la resina, debido a la cola que presenta la elución completa de las tierras raras, y b) fijación incompleta del torio en la resina si el caudal de la solución se eleva excesivamente para disminuir el tiempo de operación cf. 5.3.1.1)
- 6ª.- La extracción de torio con óxido de mesitilo ha demostrado ser muy satisfactoria, dado que es muy rápida, extrae el torio cuantitativamente (cf. 5.3.1.2) y posee elevados factores de descontaminación para muchos elementos, especialmente las tierras raras (cf. 6.4.3 y Tabla 6-V). Sin embargo, no es demasiado eficaz para la eliminación del neptunio, del que se extrae cerca del 1 % (cf. 5.4.2.2).
- 7ª.- El paso de la solución problema en medio ClH 12,5 N a través de una columna de resina aniónica DOWEX 1-X8 es un medio eficaz y rápido de eliminar muchas impurezas contaminantes, principalmente neptunio y circonio. El neptunio es fuertemente retenido de soluciones clorhídricas de acidez superior a 10 N (cf. 5.4.2.3.), mientras que para la retención total del circonio es necesario elevar la acidez a 12.5 N en ClH (cf. 5.4.3) en contra de lo que indica la bibliografía. En adición el torio pasa cuantitativamente a través de la resina en estas condiciones.
- 8ª.- La precipitación de fluoruro de torio es un medio fácil y rápido de cambiar el medio clorhídrico de los efluentes de la columna, en el medio apropiado para la extracción con óxido de mesitilo y proporciona una descontaminación adicional.

9ª.- Los factores de descontaminación totales del método, obtenidos experimentalmente mediante el empleo de trazadores radiactivos, para más de 30 elementos, son en todos los casos lo suficientemente elevados para lograr una descontaminación total de las actividades inducidas en la irradiación de las muestras analizadas. Estas actividades han sido calculadas teóricamente a partir de la concentración de los elementos existentes en las muestras, sus características nucleares y las características de la irradiación. Se concluye pues que los factores de descontaminación total del método son suficientes para obtener precipitados finales de torio radioquímicamente puros de Th-233. Este hecho ha sido confirmado en todos los casos por el estudio de la pureza radioquímica de los mismos, que decaen con el período correspondiente al Th-233 y no muestran signos de actividades contaminantes (cf. 6.4.3. y Fig. 13).

Sobre la precisión y exactitud del método

10ª.- El estudio de la precisión total del método analítico muestra en todos los casos una desviación típica media inferior al 6 %. Sin embargo existe una clara diferencia entre la precisión media del método cuando se aplica al análisis de minerales o de soluciones, que muestra una precisión mayor (3.5 %). El hecho de que ambas precisiones sean estadísticamente diferentes, se puede atribuir a que las correcciones por diferencias de flujo neutrónico recibido durante la irradiación se pueden aplicar más exactamente al irradiar soluciones que cuando se irradian muestras sólidas (cf. 9.2.1). En la precisión total del método influyen dos causas de variación independientes, entre muestras y entre medidas, clasificadas jerárquícamente, habiéndose comprobado que las variaciones observadas entre muestras no son imputables a las variaciones entre medidas (cf. 9.2.2).

11^a.-- Un estudio sobre la precisión de los diversos esquemas analíticos posibles demuestra que los esquemas de análisis que presentan una máxima precisión con un mínimo esfuerzo son: la determinación si multánea de seis muestras realizando tres medidas de cada muestra, cuya precisión es del 2.3 %, o bien la determinación de cuatro muestras con tres medidas por muestra, cuya precisión es del 2.8 %. En ningún caso se aumenta apreciablemente la precisión total efectuando más de tres medidas de la actividad por muestra procesada. Un esquema análogo resulta para la elección del número óptimo de comparadores a procesar (cf. 9.2.4. y 9.2.5.).

12^a.-- La comparación estadística de los resultados analíticos obtenidos por el procedimiento de análisis con los obtenidos por un procedimiento indirecto, con separación previa de torio antes de la irradiación, demuestra que ambos resultados son idénticos desde el punto de vista estadístico, de lo que se concluye que el ataque del mineral mediante la bomba Parr es cuantitativo y comparable al ataque con crisol de níquel (cf. 9.2.3)

13^a.-- El método analítico no presenta sesgos positivos o negativos debidos a la presencia de errores sistemáticos, como se concluye de la comparación de los valores obtenidos mediante el método propuesto y los obtenidos por métodos colorimétricos en los análisis de un gran número de muestras, así como de los resultados de los análisis efectuados de los minerales patron G-1 y W-1 del U.S. Geological Survey que coinciden exactamente con los valores del contenido de trazas de torio de dichos minerales recomendados por el citado organismo (cf. 9.3).

14^a.— Finalmente, la sensibilidad del método analítico es muy elevada. En las condiciones normalizadas de irradiación y medida de la actividad empleadas por nosotros el límite detectable de torio es de 2×10^{-8} gramos (cf. 9.4).

- (1).- Sill C.W. y Willis C.P.; Anal. Chem. 36, 622-30 (1964)
- (2).- Bate G.L., Huizenga J.R. y Potratz H.A.; Geochim. and Cosmochim Acta 16, 88 (1959).
- (3).- Strelow F.W.E. Anal. Chim. 33, 1648 (1961)
- (4).- Petrow H.G., Sohn B. y Allen R.J., Anal Chem. 33, 1301-03 (1961)
- (5).- Hyde E.K. "The Radiochemistry of Thorium" Report NAS-NS-3004 (1960).
- (6).- Grimaldi F.S., "Treatise on Analytical Chemistry". Editado por Kolthoff I.M. y Elving P.I. Parte II, Volumen 5, pág. 140-216. Interscience Publisher Inc., New York 1961.
- (7).- Bachman R.Z. y Banks C.V. "Analysis of Essential Nuclear Materials" Capítulo 3, Editado por Rodden C.J.; U.S. Atomic Energy Commission, Washington, 1964.
- (8).- Banks C.V.; Procc. 2º Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy Geneva 1958, Vol. 28 P/918, 517 (1958).
- (9).- Rider B.F. y Mellon M.G. Anal. Chim. Acta, 2, 370 (1948)
- (10).- Kall H.L. y Gordon L. Anal. Chem. 25, 1256 (1953)
- (11).- Hillebrand W.F., Lundell G.E.F., Bright H.A. y Hoffmann J.I. "Applied Inorganic Analysis" 2ed. Jhon Wiley and Sons Inc. New York 1953.
- (12).- Grimaldi F.S. y Marsh C.A.; U.S. Atomic Energy Comm. Report AECD-2818 (1947).

- (13).- Ismail A.M. y Harwood H.F.; Analyst 62, 185 (1937)
- (14).- Fletcher M.H. y Milkey R.G.; Anal. Chem. 28, 1402 (1956)
- (15).- Tillu M.M. y Athavale V.T.; Anal. Chim. Acta 11, 62 (1954)
- (16).- Jewsbury A. y Osborn G.H.; Anal. Chim. Acta 3, 642 (1949)
- (17).- Banerjee G.; Z. Anal. Chem. 148, 105 (1955)
- (18).- Sheperd E. y Meinke W.W.; U.S. Atomic Energy Comm. Report AECU-3879 (1958).
- (19).- Goldstein G., Menis O. y Manning D.L.; Anal. Chem. 32, 400 (1960)
- (20).- Peppard D.F. y Colab.; J. Am. Chem. Soc. 75, 4576 (1953)
- (21).- Lerner M.W. y Petretic G.J.; Report NBL-108 (1955)
- (22).- Levine H. y Grimaldi F.S.; U.S. Atomic Energy Comm. Report AELD-3186 (1950).
- (23).- Marechal-Cornil J. y Picciotto E.; Bull. Soc. Chim. Belges 62, 372-82 (1953).
- (24).- Peppard D.F., Mason G.W. y Maier J.L.; J. Inorg. and Nuclear Chem. 4, 321 (1957).
- (25).- Hesford E., McKay H.A.C. y Scorgill D.; J. Inorg. and Nuclear Chem. 4, 321 (1957).
- (26).- McKay H.A.C.; Proc. Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, vol. 7, P/441, 314 (1956).
- (27).- Ross W.J. y Whithe J.C.; U.S. Atomic Energy Comm. Report ORNL-2627 (1958).

- (28).- Ross W.J. y Whithie J.C.; Anal. Chem. 31, 1847 (1959)
- (29).- Scoot T.R.; Analyst 74, 486 (1949)
- (30).- Diamon R.M., Street K. Jr. y Seaborg G.T.; U.S. Atomic Energy Comm. Report UCRL-1434 (1951).
- (31).- Dyrssen D.; Svensk. Kem. Tidstr. 62, 153 (1950).
- (32).- Strelow F.W.E.; Anal. Chem. 31, 1201 (1959)
- (33).- Asaro F., Stephens F. Jr y Perlman I.; Phys. Rev. 92, 1495 (1953)
- (34).- Radharkrishna B.P.; Anal. Chim. Acta 6, 351 (1952)
- (35).- Barnes J.W. y Potratz H.A.; "Collected Radiochemical Procedures" U.S. Atomic Energy Comm. Report LA-1721 (1958).
- (36).- Kraus K.A., Moore G.E. y Nelson F.; J. Amer. Chem. Soc. 78, 2692 (1956).
- (37).- Kraus K.A. y Nelson F. Proc. Internat. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy Geneve 1955, Vol. 7, P/837, 113 (1956).
- (38).- Kraus K.A. y Nelson F.; ASTM Special Techn. Public. nº 195, 27-57 (1958).
- (39).- Carswell D.J.; J. Inorg. and Nuclear Chem. 3, 384 (1957).
- (40).- Danon J.; J. Inorg. Chem. 5, 237-9 (1958).
- (41).- Duval C.; "Inorganic Thermogravimetric Analysis" pág. 492. Elsevier Press, Houston Tex. 1953.
- (42).- Wendlandt W.W.; Anal. Chem. 29, 800 (1957)
- (43).- Hecht F. y Ehrmann W.; Z. Anal. Chem. 100, 87 (1935)

- (44).- Ryan D.E., Donnell W.J. y Beamish F.E., Canadian Report MX-156
(1945).
- (45).- Banks C.V. y Diehl H.; Anal. Chem. 19, 222 (1947)
- (46).- Moeller T. y Fritz N.D.; Anal. Chem. 20, 1055 (1948)
- (47).- Datta S.K.; Anal. Chim. Acta 15, 415 (1956)
- (48).- Fritz J.S. y Ford J.J.; Anal. Chem. 25, 1640 (1953).
- (49).- Suk J.S. y Malat M.; Chemist Analyst 45, 30 (1956).
- (50).- Milner G.W.C. y Nunn J.H.; Anal. Chim. Acta 17, 494 (1957).
- (51).- Körbl J. y Pribil R.; Chemist Analyst 45, 102 (1956)
- (52).- Banerjee G.; Z. Anal. Chem. 148, 349 (1955)
- (53).- Fritz J.S., Oliver R.T. y Pietrzyk D.J.; Anal. Chem. 30, 1111
(1958).
- (54).- Reilley C.N., Schmid R.W. y Lamson D.W.; Anal. Chem. 30, 953
(1958).
- (55).- Malmstadt H.V. y Gohrbandt E.C.; Anal Chem. 26, 442 (1954)
- (56).- Hara R. y West P.W.; Anal. Chim. Acta 13, 189 (1955)
- (57).- Kuznetsov V.I.; J. Gen. Chem. (URSS) 14, 914 (1944)
- (58).- Thomason P.F., Perry M.A. y Byerly W.M.; Anal. Chem. 21, 1230
(1949).
- (59).- Banks C.V. y Byrd C.H.; Anal. Chem. 25, 416 (1953)
- (60).- Banks C.V., Klingman D.W., y Byrd C.H.; Anal. Chem. 25, 992 (1953)

- (61).- Fulda M.C.; U.S. Atomic Energy Comm. Report DP-165 (1956)
- (62).- Milner G.W.C. y Edwards J.W.; Anal. Chim. Acta 17, 259 (1957)
- (63).- Nietzel O.A., Wessling B.W. y Desesa H.A.; Anal. Chem. 30, 1182 (1958).
- (64).- Everest D.A. y Martin J.V.; Analyst 82, 807 (1957)
- (65).- Fletcher M.H., Grimaldi F.S. y Jenkins L.B.; Anal. Chem. 29, 963 (1957).
- (66).- Milkey R.G. y Fletcher M.H.; J. Am. Chem.Soc. 79, 5425 (1957)
- (67).- Perkins R.W. y Kalkwarf D.R.; Anal. Chem. 28, 1889 (1956).
- (68).- Menis O., Manning D.L. y Goldstein G.; Anal. Chem. 29, 1426 (1957)
- (69).- Datta S.K.; Z. Anal. Chem. 150, 347 (1956)
- (70).- Banerjee G.; Anal. Chim. Acta 16, 56 (1957)
- (71).- Datta S.K.; Anal. Chim. Acta 15, 421 (1956)
- (72).- Datta S.K.; Anal. Chem. 30, 1653 (1958)
- (73).- Datta S.K.; Anal. Chem. 31, 195 (1959)
- (74).- Byerly W., Niedrack L., Davin W. y Dyas H.; U.S. Atomic Energy Comm. Report CC-2670 (1945).
- (75).- Fahey J.J. y Foster M.D.; U.S. Geol. Survey Bull. nº 1006, 153-167 (1954).
- (76).- Graham R.P. y Larrabee G.B.; Analyst 82, 415 (1957)
- (77).- Komarek K.; Chem. listy 44, 255 (1950) (Citado en ref. 6)

- (78).- Gordon L. y Stine C.R.; Anal. Chem. 25, 192 (1953)
- (79).- Sundaresan M. y Karkhanavala M.D.; Current Sci (India) 23, 258 (1954) (Citado en Ref. 6).
- (80).- Dutra C.V. y Murata K.J.; Spectrochim. Acta 6, 373 (1954).
- (81).- Waring C.L. y Mela H.; Anal. Chem. 25, 432 (1953).
- (82).- Lindstrom F.J.; U.S. Atomic Energy Comm. Report AECU-2851 (1953)
- (83).- Tilton G.R., Aldrich L.T. y Inghram M.G.; Anal. Chem. 26, 894 (1954).
- (84).- Adler I. y Axelrod J.M.; Anal. Chem. 27, 1002 (1955).
- (85).- Pish G. y Huffman A.A.; Anal. Chem. 27, 1875 (1955).
- (86).- Reynolds S.A.; Talanta 10, 611 (1963)
- (87).- Connally R.E.; Anal. Chem. 28, 1847 (1956)
- (88).- Silker W.B.; U.S. Atomic Energy Comm. Report HW-32346 (1956).
- (89).- Dalton J.C., Golden J., Martin G.R., Mercer E.R., y Thomson S.J.; Geochim. et Cosmochim. Acta 3, 272 (1953).
- (90).- Facchini U., Forte M., Malvicini A. y Rossini T.; Nucleonics 14, 126 (1956).
- (91).- De Lange P.W.; Trans. Geol. Soc. S. Africa 59, 259 (1956) (Citado en Ref. 6).
- (92).- Eichholz G.G., Hilborn J.W. y McMahon C.; Can. J. Phys. 31, 613 (1953).
- (93).- Poole J.H. y Mathews C.M.E.; Nature 169, 408 (1952).

- (94).- Senftle F.E., Farley T.A. y Stieff L.R.; Geochim. et Cosmochim. Acta 6, 197-207 (1954).
- (95).- Bowen H.J.M. y Gibbons D. "Radioactivation Analysis" Claredon Press, Oxford 1963.
- (96).- Koch R.C. "Activation Analysis Handbook" Academic Press, New York 1960.
- (97).- Strominger D., Hollander J.M. y Seaborg G.T.; Reviews of Modern Phys. 30, (2) (1958)
- (98).- Girardi F., Guzzi G. y Pauly J.; Comunidad Europea de Energia Atómica (EURATOM) report EUR-1898e (1965)
- (99).- Jenkins E.N.; Analyst 80, 301-13 (1955)
- (100).- Leddicotte G.W. y Mahlman H.A.; Proc. 1st Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy Geneva 1955, Vol. 8, P/117, 289-92 (1956).
- (101).- Mahlman H.A.; U.S. Atomic Energy Comm. Report ORNL-1717, 16 (1953).
- (102).- Moore F.L.; Anal. Chem. 27, 70 (1955)
- (103).- Bate G.L., Huizenga J.R. y Potratz H.A., Science 126, 612-13 (1957)
- (104).- Bate G.L., Potratz H.A. y Huizenga J.R.; Geochim. and Cosmochim. Acta 14, 118 (1958).
- (105).- Morgan J.W. y Lovering J.F.; Anal. Chim. Acta 28, 405-17 (1963)
- (106).- Lovering J.F. y Morgan J.W.; Nature 199, 479 (1963).
- (107).- Maeck W.J., Booman G.L., Elliot M.C. y Rein J.E.; Anal Chem. 32
605 (1960)

- (108).- Moore F.L. y Reynolds S.A., Anal. Chem. 29, 1596 (1957)
- (109).- Lyle S.J. y Shendrikar A.D., Talanta 13, 140-1 (1966)
- (110).- Albert P. y Gaittet J.; Proc. Conf. on Radioisot. in Phy. Sci. and Ind. Copenhagen, Vol. 2, 243. IAEA, Viena, 1961
- (111).- Albert P.; Proc. Internat. Conf. Modern Trends in Activation Analysis Texas, 86-94 (1961).
- (112).- Albert P.; Anal. Chim. (Paris) 1, 827 (1956)
- (113).- Schultz J.C. y Coquema C.; Bull Soc. Franc. Mineral. Crist. 87, 156-62 (1964)
- (114).- Seyfang A.P. y Todd R.U.; United Kingdom Atomic Energy Authority. Report PG-172 (1961).
- (115).- Matsumoto W.J.; U.S. Atomic Energy Comm. Report HW-SA-2208 (1961).
- (116).- Lieser K.H. (Int. Eduardo Zintl. Darmstad Alemania) Comunicación personal, 1966.
- (117).- Bachmann K., Hecker A.B.H. y Lieser K.H.; Z. Analyt. Chem. 219, 340 (1966).
- (118).- Born H.J. (Inst. Radioquímica Escuela Técnica Superior, Munich, Alemania) Comunicación personal 1966.
- (119).- Stark H. y Turkowsky C.; Radiochim. Acta. 5, 16 (1966)
- (120).- Amiel S.; Israel Atomic Energy Comm. Report IA-685, 58-66 (1961)
- (121).- Amiel S.; Anal. Chem. 34, 1683 (1962)

- (122).- Cherdyntsey V.V. y colabs.; Nouchn. Rabot. Kafechy. Optiki, Kafedry Exp. Fiz. Kazkhsk Univ (URSS) Vol. 2, 13 (1960) Resu-
men en Nuclear Sci. Abst. 17, 30493 (1963).
- (123).- Rona E.; Trans. Am. Geophys. Union 38, 754 (1957).
- (124).- Crouthamel C.E. "Applied Gamma-ray Spectrometry". Pergamon
Press, New York 1960.
- (125).- Siegbahn K. "Beta and Gamma-ray Spectroscopy" North Holland,
Amsterdam 1955.
- (126).- Klein O. y Nishina Y.; Z. Physik. 52, 853 (1929)
- (127).- Salmon L.; United Kingdom Atomic Energy Authority Report
AERE C/R 2377 (1959).
- (128).- Enríquez de Salamanca M.; Informe JEN-97 DF/I-30, Madrid 1961
- (129).- Travesí A. y Domínguez G.; Energía Nuclear 28, 61-79 (1963)
- (130).- Parr Instruments Co. Moline Illinois (USA); Par Manual Number
121 (1950).
- (131).- Palomares J.; Pendiente de publicación
- (132).- Levine H. y Grimaldi F.S.; U.S. Geol. Survey Bull. nº 1006,
177-84 (1954).
- (133).- Katcoff S.; Nucleonics 18 (11), 201-208 (1960)
- (134).- Moore F.L. en ORNL Master Analytical Manual. Método no 4008531,
TID-7015, Section 5 (1960).
- (135).- Travesí A.; Anal. Real Soc. Españ. de Fis. y Quím. 40(B) 363-80
(1964)

- (136).- Boyd G.E.; Anal. Chem. 21, 335 (1949)
- (137).- ASTM Manual on Quality Control of Materials Special Technical Publication 15-C ASTM (1951).
- (138).- Owen D.; "Métodos estadísticos aplicados a la investigación y producción", pág. 50 y sig. Aguilar, Madrid 1960.
- (139).- Gómez-Pantoja F.; Pendiente de publicación
- (140).- Ahrens L.H. y Fleischer M.; U.S. Geological Survey Bull. nº 1113, pág. 100 (1960).
-

APENDICE A

Composición química de minerales patrones de uranio

En la Tabla A-1 se recoge la composición de cinco minerales patrones de uranio empleados por el Organismo Internacional de Energía Atómica como patrones entre laboratorios.

La composición química de estos patrones se conoce perfectamente mediante análisis químicos y espectrográficos realizados por diversos laboratorios. Los datos de la Tabla A-1 se han recogido directamente de los certificados analíticos de cada patrón y vienen expresados en tanto por ciento en peso de óxido del elemento. En la columna 7 se indica el dato que para cada elemento se ha tomado como concentración máxima posible existente en este tipo de minerales; en la última columna este dato se expresa, teniendo en cuenta los correspondientes factores de conversión, en el peso en miligramos del elemento existente en un gramo de mineral.

El objeto de esta recopilación de los elementos existentes en la muestra es servir de base para el cálculo de las actividades inducidas en las muestras durante la irradiación.

TABLA A-1

COMPOSICION DE LOS MINERALES PATRON ANALIZADOS

Oxido del elemento	OIEA-1	OIEA-2	OIEA-3	OIEA-4	M-28	Conc. máx. tomada para el calc. %	miligramos elemento por gramo mineral
As ₂ O ₃	-	-	-	-	0.1	0.1	0.76
Ag ₂ O	-	-	-	-	0.001	0.001	0.009
Al ₂ O ₃	7.5	6.4	6.0	16.5	5.8	16.5	87.30
B ₂ O ₃	0.02	0.04	0.003	0.05	0.02	0.05	0.16
BaO	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.36
BeO	0.003	-	-	-	0.003	0.003	0.01
CaO	-	0.06	0.55	0.52	0.7	0.7	5.00
CoO	-	-	-	0.004	0.003	0.03	0.24
Cr ₂ O ₃	0.001	0.01	0.004	0.006	0.0001	0.01	0.07
CuO	0.24	0.04	0.02	0.02	7.40	7.40	59.12
Fe ₂ O ₃	10.0	3.6	0.5	12.8	12.0	12.8	89.52
Ga ₂ O ₃	0.078	0.002	-	0.005	0.003	0.078	0.58
K ₂ O	-	1.1	2.5	1.4	1.0	2.5	20.75
Li ₂ O	-	0.006	-	0.02	-	0.02	0.09
MgO	0.15	0.39	1.2	10.6	0.55	10.6	63.93
MnO	0.02	0.03	0.09	0.35	0.20	0.35	2.71
MoO ₃	-	-	-	-	0.002	0.002	0.01

(Continúa) .../...

TABLA A-1 (Continuación)

Oxido del elemento	Composición en tanto por ciento en forma de óxidos				Cono. máx. tomada para el calc. %	miligramos elemento por gramo mineral
	OIEA-1	OIEA-2	OIEA-3	OIEA-4	M-28	
Na ₂ O	0.07	0.1	1.05	0.18	0.75	7.79
NiO	0.001	0.002	-	0.004	0.01	0.08
P ₂ O ₅	--	0.7	0.1	0.54	0.47	3.05
PbO	0.008	0.02	-	0.1	0.01	0.93
SiO ₂	76.0	85.0	80.0	58.0	78.0	397.12
SnO	0.003	-	-	-	0.03	0.26
SrO	--	0.04	0.04	0.81	0.1	6.85
ThO ₂	0.04	0.5	0.33	-	0.1	3.00
V ₂ O ₅	--	0.03	0.58	0.03	0.02	3.25
U ₃ O ₈	0.31	0.482	0.42	0.38	0.059	4.09
ZnO	--	-	0.04	-	-	0.32

Cálculo de las actividades específicas inducidas durante la irradiación

Se ha realizado el cálculo de las actividades específicas inducidas en una irradiación de 5 minutos de duración, y remanentes una hora después de la irradiación, para los productos de fisión del uranio más importantes y para los productos de activación de una serie de elementos, identificados en los minerales patrón, o susceptibles de existir en el orden de trazas y que poseen secciones eficaces de activación elevadas, lo que se traduce en una elevada actividad específica.

El objeto de este cálculo es reunir los datos necesarios para conocer los radionúclidos más importantes existentes en las muestras irradiadas así como la actividad máxima inducida de cada uno de ellos.

El cálculo de las actividades específicas inducidas para cada radionúclido durante la irradiación se ha calculado mediante la fórmula general de activación:

$$A_s = \frac{F \cdot \sigma \cdot N \cdot \theta \cdot 6.02 \times 10^{23}}{M} (1 - e^{-0,693 \cdot t / T_{1/2}}) \quad [I]$$

que nos da la actividad específica en desintegraciones por segundo inducida en el núclido de peso molecular M.

Para facilidad de cálculo, y una mejor comprensión de los factores que intervienen en la actividad, el cálculo se ha desarrollado por etapas como se indica a continuación, habiéndose calculado separadamente las actividades debidas a productos de activación neutrónica, y la debida a los productos de fisión del uranio-235.

Productos de activación neutrónica

En la Tabla B-I se indica el desarrollo del cálculo, para los productos de activación neutrónica, de todos los elementos cuya composición ha sido reconocida en las muestras y posibles microcomponentes. En algunos casos para un mismo elemento se han considerado los dos o más radionúclidos producidos en una reacción (n, γ) indicándose el isótopo producido en la columna 2.

En primer lugar (columna 4) se ha calculado la actividad de saturación de cada radionúclido en desintegraciones por minuto por miligramo del elemento irradiado, mediante la fórmula:

$$A_s = \frac{F \cdot \sigma \cdot \theta \cdot W \cdot 6.02 \times 10^{23}}{M} \times 60 \quad [II]$$

F = flujo de neutrones bombardeante = 10^{12} n/cm²/seg.

6.02×10^{23} = número de Avogadro

W = peso del elemento = 1 miligramo = 0.001 grs.

M = peso molecular del elemento

θ = abundancia isotópica del núclido bombardeado en tanto por uno

σ = sección eficaz de activación del núclido expresada en barns
(10^{-24} cm²)

Los datos de la sección eficaz y abundancia isotópica del elemento han sido recogidos de diversas fuentes bibliográficas (1, 2, 3).

En la columna 5 vienen indicados los valores de la fracción de la actividad de saturación obtenidos para cada radionúclido, expresados en tanto por ciento, para una irradiación de cinco minutos de duración, calculados mediante la expresión:

$$S = (1 - e^{-\ln 2 \cdot t / T_{1/2}})$$

siendo t la duración de la irradiación igual a 5 minutos y $T_{\frac{1}{2}}$ el período de semidesintegración del radionúclido producido expresado en minutos, y que viene indicado en la columna 3.

De la combinación de los valores de la actividad de saturación y del factor de saturación, resultan los valores de la columna 6, correspondientes a la actividad inducida del radionúclido en una irradiación de 5 minutos.

Para tener en cuenta la disminución de actividad durante el tiempo transcurrido entre la irradiación y la iniciación de las medidas, que influye en los isótopos de período corto, se ha calculado también el % de desintegración en 1 hora, mediante la expresión

$$D = e^{-\ln 2 \cdot t/T_{\frac{1}{2}}}$$

siendo t el tiempo transcurrido igual a 1 hora y $T_{\frac{1}{2}}$ el período de semidesintegración del radionúclido en este caso expresado en horas.

En la última columna de la Tabla B-I vienen finalmente indicadas las actividades de los distintos radionúclidos en desintegraciones por minuto por miligramo del elemento, producidas en una irradiación de cinco minutos, una hora después del fin de la irradiación.

Productos de fisión del uranio

Para el cálculo de los productos de fisión producidos durante la irradiación se ha tenido en cuenta la fórmula indicada anteriormente con algunas modificaciones debidas a la distinta naturaleza del proceso.

TABLA B-I

ACTIVIDADES DE LOS PRODUCTOS DE ACTIVACION NEUTRONICA

Elemento	Isótopo producido	Período se midesinteg. $T_{1/2}$	Act. sat. dpm/mgr	Fact. sat. en 5 min %	Actividad en 5 min. dpm/mgr	Fact. Des. en 1 hora %	Act. remanen- te a 1 hora dpm/mgr
Ag	Ag-110 ^m	260 d.	4.6×10^8	0.0008	3.68×10^3	100	3.68×10^3
Al	Al-28	2.3 m.	2.8×10^8	78.0	2.18×10^8	0.0001	2.18×10^2
As	As-76	26.5 h.	2.0×10^9	0.2	4.00×10^6	97.5	3.90×10^6
Au	Au-198	1.69 d.	1.7×10^{10}	0.09	1.58×10^7	98.9	1.56×10^7
Ba	Ba-139	1.42 h.	9.5×10^7	3.9	3.71×10^6	61.0	2.26×10^6
Br	Br-80 ^m	4.5 h.	6.5×10^8	1.25	8.13×10^6	85.0	6.91×10^6
	Br-80	18 m.	1.9×10^9	13.0	2.47×10^8	10.5	2.59×10^7
	Br-82	35.9 h.	7.5×10^8	0.17	1.28×10^6	98.1	1.26×10^6
Ca	Ca-49	8.8 m.	1.8×10^4	34.0	6.12×10^3	0.9	5.51×10^1
Cl	Cl-38	37.5 m.	9.9×10^7	9.0	8.91×10^6	33.0	2.94×10^6
Co	Co-60 ^m	10.5 m.	9.8×10^9	70.0	6.86×10^9	1.7	1.16×10^8
	Co-60	5.3 a.	2.2×10^{10}	1.1×10^{-4}	2.42×10^6	100.0	2.42×10^6
Cr	Cr-51	27.8 d.	4.8×10^8	0.085	4.08×10^5	100.0	4.08×10^5
Cu	Cu-64	12.8 h.	1.8×10^9	0.45	8.10×10^6	94.7	7.67×10^6
	Cu-66	5.1 m.	3.1×10^8	51.0	1.58×10^8	0.025	3.95×10^4
Dy	Dy-165	2.3 h.	1.7×10^{11}	2.3	3.91×10^9	72.0	2.81×10^9
Eu	Eu-152	9.2 h.	1.6×10^{11}	0.6	9.20×10^8	92.6	8.89×10^8

Continúa ...

TABLA B-I (Continuación)

Elemento	Isótopo producido	Período de midesinteg. $T_{\frac{1}{2}}$	Act. sat. dpm/mgr	Fact. sat. en 5 min %	Actividad en 5 min. dpm/mgr	Fact. Des. en 1 hora %	Act. remanente a 1 hora dpm/mgr
Fe	Fe-59	45 d.	2.05×10^6	0.005	1.02×10^2	100.0	1.02×10^2
Ga	Ga-72	14.2 h.	1.0×10^9	0.4	4.00×10^6	95.2	3.81×10^6
Hf	Hf-180 ^m	5.5 h.	1.8×10^9	1.0	1.80×10^7	88.2	1.59×10^7
I	I-128	25.0 m.	1.6×10^9	13.0	2.08×10^8	19.0	3.95×10^7
In	In-116 ^m	54.0 m.	4.6×10^{10}	6.1	2.81×10^9	45.0	1.27×10^9
Ir	Ir-194	19 h.	1.5×10^8	0.3	4.50×10^5	96.5	4.34×10^5
K	K-42	12.5 h.	8.4×10^7	0.5	4.20×10^5	94.6	3.97×10^5
La	La-140	40.2 h.	2.2×10^9	0.15	3.30×10^6	98.3	3.24×10^6
Mg	Mg-27	9.5 m.	8.4×10^6	31.0	2.60×10^6	1.2	3.12×10^4
Mn	Mn-56	2.6 h.	8.7×10^9	2.2	1.91×10^8	76.1	1.45×10^8
Mo	Mo-99	66 h.	4.8×10^7	0.09	4.32×10^4	98.9	4.27×10^4
	Mo-101	14.6 m.	7.4×10^6	14.0	1.04×10^6	6.0	6.24×10^4
Na	Na-24	15.0 h.	8.5×10^8	0.38	3.23×10^6	95.5	3.08×10^6
Ni	Ni-65	2.6 h.	1.05×10^7	2.05	2.15×10^5	76.6	1.65×10^5
P	P-32	14.3 d.	2.5×10^8	0.017	4.25×10^4	100.0	4.25×10^4
Pb	Pb-209	3.3 h.	5.6×10^4	1.7	9.52×10^2	81.2	7.73×10^2
Re	Re-186	3.8 d.	8.6×10^9	0.06	5.16×10^6	99.2	5.12×10^6
	Re-188	17 h.	8.3×10^9	0.33	2.75×10^7	96.0	2.63×10^7

(Continúa) ..//..

TABLA B-I (Continuación)

Elemento	Isótopo producido	Período de midesinteg. $T_{1/2}$	Act. sat. dpm/mgr	Fact. sat. en 5 min %	Actividad en 5 min. dpm/mgr	Fact. Des. en 1 hora %	Act. remanente a 1 hora dpm/mgr
S	S-35	88 d.	1.2×10^7	0.003	3.69×10^2	100.0	3.69×10^2
Sb	Sb-122	2.8 d.	1.2×10^9	0.085	1.02×10^6	99.0	1.01×10^6
Sc	Sc-46	84 d.	1.8×10^{10}	0.0028	5.04×10^5	100.0	5.04×10^5
Si	Si-31	2.6 h.	4.3×10^6	0.2	9.46×10^4	76.1	7.20×10^4
Sm	Sm-153	47 h.	9.0×10^9	0.12	1.08×10^7	98.6	1.06×10^7
Sn	Sn-123	40 m.	2.3×10^6	8.8	2.02×10^5	35.6	7.19×10^4
Sr	Sr-87 ^m	2.8 h.	6.7×10^7	2.0	1.34×10^6	78.8	1.06×10^6
	Sr-89	51 d.	1.7×10^6	0.005	8.50×10^1	100.0	8.50×10^1
Ti	Ti-51	5.8 m.	5.6×10^6	45.0	2.52×10^6	0.065	1.64×10^6
Th	Th-233	23 m.	1.2×10^9	12.8	1.54×10^8	16.4	2.53×10^8
	Pa-233	27 d.	1.2×10^9	0.058	6.96×10^5	100.0	6.96×10^5
U	U-239	23 m.	4.2×10^8	12.8	5.38×10^7	16.4	8.82×10^7
	Np-239	2.35 d.	4.2×10^8	0.008	3.36×10^4	48.8	3.32×10^4
V	V-52	3.75 m.	3.2×10^9	60.0	1.92×10^9	97.2	4.43×10^9
W	W-187	24 h.	1.9×10^7	0.24	4.56×10^4	97.2	4.43×10^4
Zn	Zn-69 ^m	13.8 h.	1.0×10^7	0.4	4.00×10^4	95.1	3.80×10^4

En primer lugar se han calculado el número de átomos de U-235 que es el material fisionable, por miligramo de uranio natural teniendo en cuenta una abundancia isotópica del U-235 del 0.72 % que es la cifra generalmente aceptada (2). Para calcular el número de fisiones se ha tomado como sección eficaz de fisión del U-235 para neutrones térmicos un valor de 580 barns (4). Por otra parte, dado el gran número de productos de fisión del uranio que se producen, se han elegido para el cálculo únicamente aquéllos cuyo rendimiento de fisión y período de semidesintegración son favorables para obtener una actividad máxima, o sea, aquellos de elevado rendimiento de fisión y de período del orden de minutos y algunas horas.

En la Tabla B-2 viene reflejado el desarrollo de los cálculos efectuados indicándose en las tres primeras columnas los radionúclidos elegidos junto con su abundancia de fisión y período de semidesintegración, tomados de la bibliografía (5).

A continuación, se ha calculado la actividad de saturación para cada radionúclido en desintegraciones por minuto, por miligramo de uranio natural, a un flujo neutrónico de 10^{12} neutrones/cm²/seg. de acuerdo con la fórmula [II] teniendo en cuenta el rendimiento de fisión para cada núclido considerado. Dichas actividades de saturación vienen indicadas en la columna 4.

TABLA B-2

ACTIVIDADES DE LOS PRODUCTOS DE FISION DEL URANIO-235

Producto de fisión	Rendimiento de fisión %	Período semidesintegración	Act. sat. dpm/mg U	Fact. sat en 5 min. %	Actividad en 5 min. dpm/mg U	Fac. Des. en 1 h. %	Act. remanente 1 hora dpm/mg
As-76	0.020	91 min.	1.28×10^5	3.74	4.79×10^3	63.2	3.03×10^3
Se-81	0.14	18.4 min.	8.98×10^5	17.15	1.54×10^5	10.3	1.59×10^4
Br-84	0.92	31.8 min.	5.90×10^6	10.30	6.08×10^5	27.6	1.68×10^5
Sr-91	5.81	9.7 h.	3.73×10^7	0.59	2.20×10^5	93.1	2.05×10^5
Y-83	6.1	10.3 h.	3.91×10^7	0.56	2.19×10^5	93.5	2.05×10^5
Zr-97	5.9	17 h.	3.79×10^7	0.34	1.29×10^5	96.0	1.24×10^5
Nb-98	0.064	52 m.	4.11×10^5	6.43	2.64×10^4	44.8	1.18×10^4
Mo-99	6.06	66 h.	3.89×10^7	0.09	3.50×10^4	98.97	3.46×10^4
Ru-103	3.0	39.7 h.	1.93×10^7	0.15	2.90×10^4	98.28	2.85×10^4
Ru-105	0.9	4.45 h.	3.78×10^6	1.28	4.84×10^4	85.60	4.14×10^4
Rh-107	0.19	22 m.	1.22×10^6	14.01	1.71×10^5	15.2	4.14×10^4
Pd-105	0.010	21 h.	6.42×10^4	0.27	1.73×10^2	96.76	1.67×10^2
Cd-115	0.0097	5.3 h.	6.22×10^4	0.11	6.84×10^1	98.71	6.75×10^1
Cd-117m	0.011	3.0 h.	7.06×10^4	1.90	1.34×10^3	79.4	1.06×10^3
Sn-128	0.37	57 m.	2.37×10^6	5.90	1.40×10^5	48.0	6.72×10^4

TABLA B-2 (Continuación)

Producto de Fisión	Rendimiento de fisión %	Período semidesintegración	Act. sat. dpm/mgr U	Fac. sat. en 5 min. %	Actividad en 5 min. dpm/mg U	Fac. Des. en 1 h. %	Act. remanente 1 hora cpm/mg
I-131	3,1	8.05 d.	1.99×10^7	0.02	3.98×10^3	99.6	$3.96 \times$
I-134	7.8	52.5 m.	5.01×10^7	6.39	3.20×10^6	45.4	$1.45 \times$
I-135	6.1	6.7 h.	3.91×10^7	0.86	3.36×10^5	90.2	$3.03 \times$
Te-132	4.7	77 h.	3.02×10^7	0.05	1.51×10^4	99.1	$1.50 \times$
Cs-137	6.15	30 a.	3.95×10^7	2×10^{-5}	7.90	100.0	7.90
Ba-139	6.55	83 m.	4.20×10^7	4.06	1.71×10^6	60.6	$1.04 \times$
La-141	6.4	3.8 h.	4.11×10^7	1.50	6.17×10^5	83,4	$5.15 \times$
Ce-142	5.7	3.3 h.	3.66×10^7	0.18	6.59×10^4	97.92	$6.45 \times$
Nd-147	2.7	11.1 d.	1.73×10^7	0.02	3.46×10^3	99.75	$3.45 \times$
Sm-153	0.15	47 h.	9.63×10^5	0.12	1.16×10^3	98.54	$1.14 \times$
Sm-155	0.033	24 m.	2.12×10^5	13.48	2.86×10^4	17.7	$5.06 \times$

A continuación y de una forma análoga al caso de productos de activación neutrónica, se han calculado los valores de la fracción de la actividad de saturación para una irradiación de 5 minutos de duración (columna 5), de la actividad inducida de cada producto de fisión en la irradiación, (columna 6), de los factores de desintegración de ca da radionúclido en 1 hora (columna 7) y finalmente, las actividades de cada producto de fisión expresadas en desintegraciones por minuto por miligramo de uranio natural, producidas en una irradiación de 5 minutos existentes 1 hora después de la irradiación (columna 8).

REFERENCIAS. Apéndice B

- (1).- R.C. Koch; "Activation Analysis Handbook". Academic Press, New York, 1960.
- (2).- William H. Sullivan "Trilinear Chart of Nuclides", U.S. Atomic Energy Commission, Julio 1958.
- (3).- F. Girardi, G. Guzzi y J. Pauly, Euratom report EUR-1898e (1965)
- (4).- D. Strominger, J.M. Hollander, G.T. Seaborg. Revs. Modern Phys. 30, 585 (1958).
- (5).- S. Katcoff, Nucleonics 18 (11) 201-208 (1960)

Resultados obtenidos en los análisis por activación de torio
en minerales y soluciones de uranio

Los resultados individuales de cada medida de la actividad efectuada, expresados como concentración de torio en microgramos por gramo o mililitro respectivamente, se indican en las tablas siguientes, para todas y cada una de las muestras analizadas. El cálculo de dichos resultados en esta forma es necesario para un estudio estadístico del método, mediante el análisis de varianza, y dada la laboriosidad del mismo han sido efectuados por cálculo electrónico mediante los programas CALATRAVA, en la calculadora UNIVAC-UCT de la JEN, reuniéndose aquí los resultados obtenidos en forma de Tablas.

También se indica en las tablas las concentraciones medias para cada muestra analizada, así como la media total, con sus límites de confianza. A este respecto, conviene aclarar que los límites de confianza están calculados para un nivel de probabilidad del 95 %, con arreglo a las normas ASTM en función de la desviación típica y del número de observaciones. Sin embargo, por tratarse de una clasificación jerárquica la desviación típica de la media σ viene dada por la expresión:

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_n^2}{n} + \frac{\sigma_m^2}{n \cdot m}$$

Siendo σ_n^2 la varianza entre muestras y σ_m^2 la varianza entre medidas, n el número de muestras analizadas y m el número de medidas por muestra. Para el cálculo de los límites de confianza de la media de cada muestra se ha empleado la varianza calculada por la citada fórmula a partir de los datos del análisis de varianza de los resultados que se describe más adelante. En cuanto al número de observaciones empleado en el cálculo de

los límites de confianza, se ha utilizado el número de muestras analizadas, como caso más desfavorable, por tratarse de un modelo mixto y no un modelo al azar, ya que las medidas vienen influidas por las muestras analizadas.

El significado de los límites de confianza dados indica pues únicamente que de efectuarse una serie análoga de análisis con el mismo número de muestras y medidas por muestra analizada, la media obtenida estaría en el 95 por ciento de los casos dentro del intervalo dado por los límites de confianza indicados.

TABLA C-1

RESULTADOS ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO EN MINERALES PATRON DE URANIO. Resultados en microgramos de torio por gramo de mineral.

Referencia mineral	Medida nº	1	2	Muestra nº 3	4	5
OIEA-1	1	8.54	8.80	8.36	8.27	9.41
	2	8.34	8.83	8.46	8.56	9.21
	3	9.11	9.39	8.34	8.63	9.34
	4	8.92	9.00	8.61	8.35	9.41
	5	9.45	8.86	7.91	8.82	9.16
	Medias ...	8.87	8.98	8.34	8.52	9.30
Media total		8.80 \pm 0.18 (2.1 %)				
ALEM-9 Mineral de MENZESCHWAND	1	5.35	5.30	5.12	4.88	
	2	5.39	5.40	5.11	5.02	
	3	5.35	5.23	5.03	4.93	
	4	5.26	5.36	4.99	5.04	
	5	5.31	5.27	4.88	4.76	
	Medias ...	5.33	5.31	5.02	4.93	
Media total		5.15 \pm 0.096 (1.9 %)				

TABLA C-3

RESULTADOS ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO MINERAL PATRON DEL OIEA

REF^a OIEA-2

Resultados en microgramos de torio por gramo de mineral

	Medida	Muestras n°				
	n°	1	2	3	4	5
OIEA-2 METODO DIRECTO	1	8.05	7.17	7.45	8.12	7.34
	2	7.69	7.47	7.74	8.08	7.32
	3	7.56	6.62	7.85	8.24	7.25
	4	7.08	6.62	7.91	8.05	6.95
	5	7.50	7.04	8.18	8.36	7.87
	Medias muestras	7.57	6.98	7.82	8.17	7.35
	Media total	7.57 ± 0.21 (2.8 %)				
OIEA-2 METODO INDIRECTO	1	8.70	8.90	7.96	7.62	8.00
	2	8.95	8.62	8.18	7.42	7.46
	3	8.75	8.82	7.61	7.30	7.24
	4	8.59	8.41	7.81	6.97	6.46
	5	7.62	8.29	7.75	6.96	7.27
	Medias muestras	8.52	8.61	7.86	7.25	7.28
	Media total	7.90 ± 0.29 (3.7 %)				

TABLA C-4

RESULTADOS ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO. MINERAL DE URANIO "LA VIRGEN", REF. M-28

Resultados en microgramos de Th por gramo de mineral

Medida nº	Muestras				
	1	2	3	4	5
M-28 METODO DIRECTO	1	8.75	8.35	9.61	9.24
	2	8.44	8.20	9.30	9.31
	3	8.47	8.58	9.61	9.26
	4	8.92	9.35	9.41	9.47
	5	8.71	9.03	9.11	10.01
Medias muestras	8.71	8.70	9.40	9.46	9.70
Media total: $8.92 \pm 0.19 = (2.1 \%)$					
M-28 METODO INDIRECTO	1	8.31	8.63	9.72	9.50
	2	8.40	8.95	9.24	9.82
	3	8.68	9.14	9.24	10.41
	4	8.98	9.20	9.84	9.71
	5	9.21	8.36	9.12	10.47
Medias muestras	8.71	8.86	9.43	9.98	9.16
Media total: $9.26 \pm 0.22 = (2.4 \%)$					

TABLA C-5

RESULTADOS ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO EN MUESTRAS ALEMANAS
(SOLIDOS).

Resultados en microgramos Th por gramo de muestra

Referen cia muestra	Medida nº	Muestra nº				
		1	2	3	4	
ALEM-1	1	10.23	11.86	10.63	10.82	
	2	10.17	11.58	10.08	10.16	
	3	10.33	11.73	10.54	10.41	
	4	9.81	11.80	10.38	10.12	
	5	10.22	10.89	10.39	10.45	
Mineral de partida						
	Media ..	10.15	11.57	10.40	10.39	
		Media total	10.63 \pm 0.30 (2.8 %)			
ALEM-2	1	7.98	7.09	7.84	7.47	
	2	8.12	7.15	7.77	7.61	
	3	7.96	7.14	7.71	7.59	
	4	7.69	6.95	7.72	7.50	
	5	8.13	7.05	7.73	7.33	
Residuo ataque						
	Media ..	7.97	7.08	7.75	7.50	
		Media total	7.57 \pm 0.17 (2.3 %)			
ALEM-8	1	101.21	98.72	95.50	97.27	100.47
	2	100.42	98.17	95.63	96.18	101.38
	3	101.03	97.01	95.99	96.85	99.68
	4	102.20	99.89	96.70	97.49	98.80
	5	101.80	102.18	95.17	96.72	97.06
Torta pre- cipitación del hierro						
	Media	101.33	99.18	95.80	96.90	99.48
		Media total	98.53 \pm 0.97 (1.0 %)			

TABLA C-6

RESULTADOS DEL ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO EN SOLUCIONES DE URANIO

RESULTADOS EN MICROGRAMOS Th POR MILILITRO SOLUCION

Referen cia solución	Medida nº	Muestra nº			
		1	2	3	4
ALEM-4 Efluentes al principio de fijación	1	0.099	0.094	0.102	0.091
	2	0.097	0.090	0.099	0.091
	3	0.096	0.092	0.094	0.089
	4	0.097	0.087	0.096	0.093
	5	0.094	0.092	0.088	0.090
	Medias	0.097	0.091	0.096	0.091
Media total 0.094 ± 0.002 (2.2 %)					
ALEM-5 Efluentes a media fija- ción	1	2.26	2.27	2.29	2.31
	2	2.24	2.25	2.27	2.35
	3	2.24	2.25	2.29	2.31
	4	2.25	2.27	2.28	2.30
	5	2.23	2.24	2.30	2.30
	Medias	2.24	2.25	2.29	2.32
Media total 2.27 ± 0.03 (1.42 %)					
ALEM-7 Eluido columna	1	2.47	2.33	2.35	2.28
	2	2.48	2.36	2.25	2.28
	3	2.48	2.28	2.30	2.29
	4	2.52	2.29	2.34	2.35
	5	2.43	2.28	2.34	2.33
	Medias	2.48	2.31	2.32	2.31
Media total 2.35 ± 0.04 (1.7 %)					

TABLA C-7

RESULTADOS DEL ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO EN SOLUCIONES DE URANIO

Resultados en microgramos de Th por mililitro solución

Referen cia solución	Medida nº	Muestra nº					
		1	2	3	4	5	6
ALEM-3 Licor para columna	1	1.95	1.87	1.90	1.84	1.82	1.90
	2	1.97	1.86	1.79	1.88	1.84	1.89
	3	1.92	1.91	1.81	1.91	1.79	1.89
	4	1.91	1.83	1.78	1.79	1.79	1.88
	5	1.96	1.84	1.82	1.82	1.78	1.87
	Medias	1.94	1.86	1.82	1.85	1.80	1.89
		Media total ... 1.86 \pm 0.02 (1.2 %)					
ALEM-6 Efluentes al final fijación	1	1.47	1.50	1.67	1.58	1.55	1.67
	2	1.47	1.53	1.68	1.67	1.53	1.67
	3	1.48	1.52	1.68	1.65	1.55	1.66
	4	1.48	1.54	1.70	1.64	1.54	1.65
	5	1.47	1.49	1.70	1.65	1.50	1.62
	Medias	1.47	1.52	1.69	1.64	1.54	1.66
		Media total ... 1.58 \pm 0.03 (1.9 %)					

Análisis de varianza de los resultados analíticos

Dado que los resultados de los análisis por activación de torio por el método descrito en la presente memoria, están obtenidos con arreglo a una clasificación jerárquica con dos causas de variación independientes, entre muestras y entre medidas, el cálculo de la precisión del método analítico no se puede obtener directamente mediante la desviación típica de todos los resultados, sino que las desviaciones entre medidas vienen influenciadas por las desviaciones entre muestras y viceversa. La técnica estadística del análisis de varianza de cada causa de variación independientemente.

No entramos aquí en los detalles de cómo se efectúa el cálculo del análisis de varianza, ni los fundamentos teóricos del mismo que están descritos en numerosos textos de estadística. Unicamente diremos que si los resultados obtenidos en el análisis son X_{ij} , indicando i el número de la muestra analizada, y j el número de la medida correspondiente a cada muestra, y \bar{X}_i es la media aritmética de los resultados de las medidas correspondientes a la muestra i y \bar{X} la media aritmética total, habiéndose analizado n muestras y realizado m medidas de cada muestra; en la Tabla D-1 se resume el desarrollo del cálculo para el análisis de varianza de los resultados obtenidos con una clasificación jerárquica con dos causas de variación, indicándose en la misma el valor de las sumas de cuadrados medios, y la cantidad estimada por el cuadrado medio para cada causa de variación independiente.

TABLA D-1

ANALISIS DE VARIANZA DE DATOS CON CLASIFICACION JERARQUICA CON DOS CAUSAS DE VARIACION

Causa de variación	Suma de cuadrados	Expresión para el cálculo de la suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Cantidad estimada por el cuadrado medio
Entre muestras	$S_1 = n \sum_{i=1}^n (\bar{X}_i - \bar{X})^2$	$S_1 = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m X_{ij} \right)^2 / m - \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m X_{ij} \right)^2 / m \cdot n$	$n - 1$	$M_1 = \frac{S_1}{n - 1}$	$\sigma_0^2 + m \sigma_1^2$
Entre medidas (Dentro muestras)	$S_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)^2$	$S_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m X_{ij}^2 - \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m X_{ij} \right)^2 / m$	$n(m - 1)$	$M_2 = \frac{S_0}{n(m - 1)}$	σ_0^2
TOTALES	$S_T = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X})^2$	$S_T = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m X_{ij}^2 - \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m X_{ij} \right)^2 / m \cdot n$	$n \cdot m - 1$		

De la Tabla D-1 se deduce fácilmente la forma de estimar las varianzas σ_o^2 y σ_1^2 entre medidas y entre muestras respectivamente a partir de los valores calculados de los cuadrados medios M_o y M_1 respectivamente.

$$M_o \longrightarrow \sigma_o^2 \text{ (entre medidas)}$$

$$\frac{M_1 - M_o}{m} \longrightarrow \sigma_1^2 \text{ (entre muestras)}$$

Naturalmente los valores obtenidos son estimaciones de las varianzas verdaderas, cuyo valor real es imposible obtener con un número finito de observaciones, lo cual viene indicado por las flechas, que indican que es "un estimador de".

Siguiendo esta técnica estadística se ha realizado el análisis de varianza de los resultados obtenidos en los análisis de todas las muestras de minerales y soluciones de uranio analizadas. De esta forma se pueden estimar las varianzas y en consecuencia las desviaciones típicas correspondiente a las variaciones entre muestras y a las variaciones entre medidas. Los cálculos se han realizado automáticamente con la calculadora electrónica UNIVAC UCT de la JEN, mediante un programa llamado VARIANZA-II, diseñado y ejecutado por el autor; específicamente para este trabajo pero dotado de validez general. En las Tablas D-2 a D-5 se indican los resultados del análisis de varianza para todas y cada una de las muestras analizadas, indicándose en las diversas columnas todos los datos estadísticos de interés, tales como, suma de cuadrados, grados de libertad, cuadrados medios y la desviación típica en valor absoluto y en tanto por ciento respecto a la medida.

TABLA D-2

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE MUESTRAS ALEMANAS EN SOLUCIÓN

Referencia muestra	Conc. Th ppm	Causa de variación	nº	Suma de cuadrados	Grados Libertad	Cuadrado medio	Desviación en ppm	Desviación típica en %
ALEM-3	1.86	Entre muestras	6	6.19×10^{-2}	5	1.23×10^{-2}	0.047	2.55
		Entre medidas	5	2.74×10^{-2}	24	0.11×10^{-2}	0.033	1.82
		Total	-	8.94×10^{-2}	29	0.31×10^{-2}	0.055	2.99
ALEM-4	0.094	Entre muestras	4	1.44×10^{-4}	3	0.48×10^{-4}	0.0027	2.94
		Entre medidas	5	1.67×10^{-4}	16	0.10×10^{-4}	0.0032	3.46
		Total	-	3.12×10^{-4}	19	0.16×10^{-4}	0.0041	4.36
ALEM-5	2.27	Entre muestras	4	1.62×10^{-2}	3	0.54×10^{-2}	0.032	1.42
		Entre medidas	5	0.33×10^{-2}	16	0.02×10^{-2}	0.014	0.64
		Total	-	1.96×10^{-2}	19	0.10×10^{-2}	0.032	1.42
ALEM-6	1.58	Entre muestras	6	18.88×10^{-2}	5	3.77×10^{-2}	0.086	5.46
		Entre medidas	5	0.97×10^{-2}	24	0.04×10^{-2}	0.020	1.27
		Total	-	19.85×10^{-2}	29	0.68×10^{-2}	0.083	5.21
ALEM-7	2.35	Entre muestras	4	10.37×10^{-2}	3	3.45×10^{-2}	0.081	3.47
		Entre medidas	5	2.03×10^{-2}	16	0.12×10^{-2}	0.035	1.56
		Total	-	12.41×10^{-2}	19	0.63×10^{-2}	0.081	3.47

TABLA D-3

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE MUESTRAS ALEMANAS SOLIDAS

Referen- cia muestra	Conc. Th ppm	Causa de variación	nº	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrado medio	Desviación en ppm	Desviación típico en %
ALEM-1	10.63	Entre muestras	4	6.11	3	2.04	0.63	5.9
		Entre medidas	5	1.28	16	0.08	0.28	2.7
		Total	-	7.38	19	0.39	0.63	5.9
ALEM-2	7.57	Entre muestras	4	2.23	3	0.75	0.38	5.1
		Entre medidas	5	0.21	16	0.013	0.11	1.5
		Total	-	2.44	19	0.13	0.36	4.8
ALEM-8	98.53	Entre muestras	5	96.41	4	24.10	2.12	2.1
		Entre medidas	5	30.33	20	1.51	1.23	1.25
		Total	-	126.74	24	5.28	2.30	2.33

TABLA D-4

ANALISIS DE VARIANZA DE LOS RESULTADOS ANALITICOS DE MINERALES PATRON DE URANIO

Referen- cia muestra	Conc. Th ppm	Causa de variación	nº	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrado medio	Desviación típica en ppm	Desviación típica en %
OIEA-3	3.46	Entre muestras	7	2.35	6	0.39	0.27	7.9
		Entre medidas	5	0.56	28	0.02	0.14	4.1
		Total	-	2.91	34	0.08	0.29	8.4
OIEA-4	4.09	Entre muestras	6	1.10	5	0.22	0.18	4.5
		Entre medidas	5	1.28	24	0.05	0.23	5.7
		Total	-	2.39	29	0.06	0.25	6.1
OIEA-1	8.80	Entre muestras	5	2.90	4	0.72	0.36	4.1
		Entre medidas	5	1.54	20	0.08	0.28	3.2
		Total	-	4.45	24	0.18	0.43	4.9
ALEM-9	5.15	Entre muestras	4	0.62	3	0.21	0.20	3.9
		Entre medidas	5	0.12	16	0.008	0.09	1.7
		Total	-	0.74	19	0.039	0.20	3.9

TABLA D-5

ANALISIS DE VARIANZA DE LOS RESULTADOS ANALITICOS DE MINERALES PATRON DE URANIO

Referen cia MUESTRA	Conc. Th ppm	Causa de variación	nº	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrado medio	Desviación típica en ppm	Desviación típica en %
M-28 (análisis directos)	8.92	Entre muestras	8	11.10	7	1.58	0.55	6.2
		Entre medidas	5	2.33	32	0.07	0.26	3.0
		Total	-	13.43	39	0.34	0.59	6.6
M-28 (análisis indirectos)	9.26	Entre muestras	6	5.19	5	1.03	0.41	4.5
		Entre medidas	5	4.39	24	0.18	0.42	4.6
		Total	-	9.58	29	0.33	0.58	6.3
OIEA-2 (análisis directos)	7.57	Entre muestras	5	4.07	4	1.01	0.43	5.7
		Entre medidas	5	1.82	20	0.09	0.30	4.0
		Total	-	5.89	24	0.25	0.50	6.6
OIEA-2 (análisis indirectos)	7.90	Entre muestras	5	8.43	4	2.10	0.62	7.9
		Entre medidas	5	3.10	20	0.15	0.39	5.0
		Total	-	11.53	24	0.48	0.69	8.7

Comparación de varianzas y comparación de medias

Una vez calculadas las varianzas de cada causa independiente de variación que influye en el resultado final del análisis, se les puede aplicar directamente la conocida técnica estadística de comparación de diferencias significativas entre varianzas mediante la prueba F o dódima de significación mediante el empleo de las Tablas F. Sin embargo, los datos suministrados por el análisis de varianza nos ayudan a comparar magnitudes mucho mejor que la simple comparación de los valores de las varianzas. Este es el caso de la hipótesis nula, y comparación directa de los cuadrados medios. En efecto, podemos suponer que una determinada causa de variación no haya producido efecto alguno, por ejemplo, suponer que no hay variación real entre muestras, y las variaciones observadas entre ellas se deben exclusivamente a las variaciones entre medidas, es decir que $\sigma_1^2 = 0$. En este caso es evidente según la Tabla D-1 (Apéndice D) que el cuadrado medio entre muestras es también un estimador de σ_0^2 . Tenemos pues dos estimadores de σ_0^2 , el cuadrado medio entre medidas y el cuadrado medio entre muestras. Podemos pues hallar la dódima de significación, para ver si ambos estimadores difieren estadísticamente de un modo significativo, lo que se logra mediante el cociente de ambos cuadrados medios, o cociente F, exactamente del mismo modo que se hace para comprobar diferencias significativas entre varianzas.

La aplicación del cociente F a los cuadrados medios presenta más garantías estadísticas que su aplicación directa al cociente de las varianzas, lo cual es debido a que el cociente de los cuadrados medios se distribuye exactamente como F cuando la distribución de las observacio-

nes es normal, y muy aproximadamente igual que F aún cuando la distribución de las observaciones se aparte bastante de lo normal, con tal de que no sea muy distinto el número de observaciones. Esto no le ocurre al cociente de las varianzas que únicamente se distribuye como F cuando la distribución de las observaciones es normal, y cuando ésta se aparta de lo normal, aún cuando sea poco, la distribución del cociente se aparta de la distribución de F y la dódima de significación debe interpretarse con gran cautela.

De esta forma si el cociente de los cuadrados medios entre muestras y entre análisis es mayor que los correspondientes valores de F para el número de grados de libertad de cada serie de observaciones para niveles de probabilidad del 95 y 99 % se rechaza la hipótesis nula de $\sigma_1^2 = 0$ llegándose a la conclusión de que hay diferencias significativas entre las muestras y una variación real en las mismas. Si el valor del cociente es menor que los correspondientes valores de F para los citados niveles de probabilidad, se acepta la hipótesis nula, es decir, no hay variaciones reales entre muestras, y las variaciones observadas entre muestras son debidas única y exclusivamente a las variaciones entre medidas.

En la Tabla E-1 se indican los resultados de la aplicación de la dódima de significación a las diferentes muestras analizadas tanto de minerales como de soluciones. En todos los casos, el valor de la dódima F del cociente de los cuadrados medios entre muestras y entre medidas es mayor que los valores de F teóricos para niveles de probabilidad del 95 y 99 por ciento correspondientes al número de grados de libertad, lo cual indica que hay una variación real entre muestras y que las diferencias observadas entre ellas no son imputables únicamente a la variación entre medidas.

TABLA E-1

APLICACION DE LA DOCIMA DE SIGNIFICACION. PRUEBA F, INFLUENCIA DE LAS MEDIDAS EN LAS VARIACIONES ENTRE MUESTRAS

Referen cia muestra	CUADRADOS MEDIOS Entre muestras	GRADOS DE LIBERTAD Entre muestras	Dócima F	F teórico 0.95 0.99	Conclusiones Entre muestras
OIEA-1	0.72	4	9.63	2.87 4.43	Hay variación real
OIEA-2	1.01	4	10.22	2.87 4.43	Hay variación real
OIEA-3	0.39	6	19.50	2.70 4.10	Hay variación real
OIEA-4	0.22	5	4.40	2.62 3.90	Hay variación real
M-28	1.58	7	22.57	2.27 3.12	Hay variación real
ALEM-1	2.04	3	25.50	3.24 5.29	Hay variación real
ALEM-2	2.23	3	10.62	3.24 5.29	Hay variación real
ALEM-8	24.10	4	15.96	2.87 4.43	Hay variación real
ALEM-9	0.21	3	26.25	3.24 5.29	Hay variación real

(Continúa) .../...

TABLA E-1 (Continuación)

APLICACION DE LA DOCIMA DE SIGNIFICACION. PRUEBA F, INFLUENCIA DE LAS MEDIDAS EN LAS VARIACIONES ENTRE MUESTRAS

Referencia muestra	CUADRADOS MEDIOS		GRADOS DE LIBERTAD		Dócima F	F. teórico	Conclusiones
	Entre muestras	Entre medidas	Entre muestras	Entre medidas			Entre muestras
ALEM-3	1.23×10^{-2}	0.11×10^{-2}	5	24	11.18	2.62	3.90 Hay variación real
ALEM-4	0.48×10^{-4}	0.10×10^{-4}	3	16	4.80	3.24	5.29 No se puede decidir
ALEM-5	0.54×10^{-2}	0.02×10^{-2}	3	16	27.00	3.24	5.29 Hay variación real
ALEM-6	3.77×10^{-2}	0.04×10^{-2}	5	24	94.25	2.62	3.90 Hay variación real
ALEM-7	3.45×10^{-2}	0.12×10^{-2}	3	16	28.75	3.24	5.29 Hay variación real

Únicamente en el caso de los resultados del análisis de la solución Ref^a ALEM-4 el valor del cociente de los cuadrados medios o dódima F está comprendido entre los valores teóricos de F correspondientes a niveles de probabilidad del 95 y 99 % lo cual significa que la cantidad de datos existente es insuficiente, y no puede decidirse definitivamente sin información adicional, si hay o no variación real entre muestras. Ello por otra parte, no tiene nada de particular pues esta solución precisamente tiene un contenido en torio muy escaso de 0.09 microgramos Th por ml muy cercano a los límites inferiores de sensibilidad del método analítico, con lo cual aumenta la imprecisión de las medidas.

Comparación de medias. Prueba t de "student"

La prueba t de "student" es un método estadístico para comprobar si las medias de dos series de datos de la misma precisión, difieren o no estadísticamente entre si, es decir, si la diferencia es significativa. A continuación se describe brevemente la forma de efectuar una prueba t de "student".

Para realizar una prueba de "student" se obtienen las desviaciones típicas de las medias, que tienen que ser estadísticamente iguales, lo cual se comprueba previamente con una prueba "F" o prueba de razón de las varianzas. Igual que la prueba F, la prueba t de "Student" es un método simple de determinar si dos valores estadísticos, en este caso medias difieren estadísticamente. El valor calculado de t se compara con el dado en tablas estadísticas tipo, de acuerdo con la probabilidad y el número de grados de libertad, para determinar si la diferencia entre medias es significativa. Si el valor obtenido de t es mayor que el teórico de t para los dos niveles de probabilidad del 95 y 99 % se considera que las dos medias son estadísticamente dife-

rentes. Si el valor obtenido de t es menor que ambos valores de t se considera que ambas medias son significativamente análogas. Finalmente, si el valor de t obtenido está comprendido entre ambos valores de las tablas, se considera que no se pueden sacar conclusiones debido a que la cantidad de datos es insuficiente.

La fórmula para calcular el valor de t es la siguiente

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\left(\frac{(N_1 - 1) \sigma_1^2 + (N_2 - 1) \sigma_2^2}{N_1 + N_2 - 2} \right) \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2} \right)}}$$

donde \bar{X}_1 la mayor de las dos medias

\bar{X}_2 la menor de las dos medias

N_1 el número de determinaciones asociado con X_1

N_2 el número de determinaciones asociado con X_2

σ_1^2 la varianza asociada con X_1

σ_2^2 la varianza asociada con X_2